



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**RODRIGO EVARISTO WENCESLAU**

**USO DA FERRAMENTA LIBS PARA A DETECÇÃO DE RESÍDUOS NAS  
MÃOS APÓS DISPARO POR ARMA DE FOGO**

CAMPO GRANDE, MS

2020

**RODRIGO EVARISTO WENCESLAU**

**USO DA FERRAMENTA LIBS PARA A DETECÇÃO DE RESÍDUOS NAS  
MÃOS APÓS DISPARO POR ARMA DE FOGO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Spolon Marangoni

Coorientador: Prof. Dr. Cícero Rafael Cena da Silva

**CAMPO GRANDE, MS**

**2020**

## Agradecimentos

Na realização da presente dissertação, contei com o apoio de pessoas e instituições às quais quero reiterar minha gratidão.

- Ao orientador desta dissertação o Professor Doutor Bruno Spolon Marangoni, pela orientação prestada, pelo apoio e incentivo irrestritos que demonstrou durante todo o trabalho. Aqui lhe demonstro a minha total gratidão.
- Ao coorientador Professor Doutor Cícero Rafael Cena da Silva, pela parceria nos trabalhos de campo e pelo auxílio inestimável em toda a jornada deste trabalho;
- Não poderia deixar de agradecer à minha esposa, Débora Lira Colombelli, por todo o apoio prestado, pela força e pelo carinho que sempre me proporcionou ao longo de toda a minha jornada acadêmica, bem como, à elaboração da presente tese a qual sem o seu apoio teria sido impossível.
- Ao meu irmão, Roberto Evaristo Wenceslau, pela sua paciência, compreensão e ajuda prestada durante a elaboração da presente dissertação, especialmente no que concerne a revisão ortográfica, cuja ajuda foi imprescindível.

Os agradecimentos são igualmente devidos a várias entidades, quer pela cedência de dados ou pela disponibilização da estrutura, etapas imprescindíveis para o estudo em causa. Como tal agradeço:

- Ao Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, bem como a todo seu corpo docente, pelo apoio, pelas orientações e companhia durante minha jornada, pela disponibilidade dos laboratórios e toda infraestrutura cedida.
- Ao Laboratório de Óptica e Fotônica do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, bem como seus servidores e alunos;

- Ao Núcleo Regional de Criminalística de Costa Rica e seus servidores, representados aqui pelo chefe Perito Criminal Jucelino José de Souza Filho, pela disponibilidade estrutural cedida para a realização deste trabalho.
- Ao Clube de Tiro de Costa Rica e seus membros, pela cedência do espaço para realização dos testes balísticos.

Enfim, quero aqui demonstrar o meu agradecimento, a todos aqueles que, de um modo ou de outro, tornaram possível a realização da presente dissertação.

*“Quaisquer que sejam os passos, quaisquer objetos tocados por ele, o que quer que seja que ele deixe, mesmo que inconscientemente, servirá como uma testemunha silenciosa contra ele. Não apenas as suas pegadas ou dedadas, mas o seu cabelo, as fibras das suas calças, os vidros que ele porventura parta, a marca da ferramenta que ele deixe, a tinta que ele arranhe, o sangue ou sémen que deixe. Tudo isto, e muito mais, carrega um testemunho contra ele. Esta prova não se esquece. É distinta da excitação do momento. Não é ausente como as testemunhas humanas são. Constituem, per se, numa evidência factual. A evidência física não pode estar errada, não pode cometer perjúrio por si própria, não se pode tornar ausente. Cabe aos humanos, procurá-la, estudá-la e compreendê-la, apenas os humanos podem diminuir o seu valor.”*

Edmond Locard



## RESUMO

Nosso país, há anos, enfrenta uma grave crise de segurança pública com número de mortes equiparáveis às guerras e pandemias. Segundo estatísticas produzidas pelo Anuário Brasileiro de Segurança Pública lançado em 2019, ocorreram no Brasil 57.341 mortes violentas intencionais no ano de 2018. Destas mortes, 70% foram praticadas com emprego de arma de fogo, percentual que se mantém estável desde o ano de 2003, quando da implementação do Estatuto do Desarmamento. Outro dado preocupante é o índice de resolução dos crimes brasileiros. Levantamentos apontam resolução de menos de 10% dos crimes praticados no país. Nesse contexto, o emprego de técnicas periciais mais modernas, eficientes, rápidas e baratas pode ajudar a melhorar os índices policiais e, conseqüentemente, garantir justiça à população. Nesse bojo, o estudo das armas de fogo, munições e os efeitos decorrentes dos tiros é crucial para a elucidação dos crimes. Através de coletas nas mãos e vestes de suspeitos da prática ilícita, peritos criminais de todo o país buscam determinar a presença dos resíduos destes disparos (*GunShot Residue* - GSR). Para a obtenção dos resultados, diversas técnicas podem ser empregadas, desde as mais simples, como os ensaios colorimétricos a base de Rodizonato de Sódio, até as mais complexas, tais como a utilização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Neste trabalho buscamos à aplicação da técnica espectroscópica de emissão em plasma induzido por laser (LIBS) juntamente com os métodos computacionais de aprendizado de máquina (*machine learnig*). Desta maneira, visa-se diminuir o tempo do processo de medida e reduzir os custos das análises da detecção de resíduos de disparo de arma de fogo (GSR) nas mãos de um suspeito. Para desenvolver o procedimento, amostras foram obtidas comprimindo *stubs* com fita carbono e fitas adesivas contra a região das mãos de não-atiradores e atiradores antes e após disparos com um revólver calibre .38 *Special* e uma pistola calibre .40 S&W (*Smith & Wesson*). As fitas foram analisadas em um equipamento LIBS de bancada e os espectros foram obtidos a partir da aplicação de um pulso de laser em 20 regiões diferentes, espalhadas sobre a superfície das fitas. Os dados obtidos foram submetidos à técnica de Análise das Componentes Principais (PCA) que, aliada a métodos supervisionados de reconhecimento de padrões (KNN, SVM e EC), classificou as amostras com ou sem resíduos de GSR (atiradores e não-atiradores), obtendo-se uma acurácia superior a 95% na comparação binária (atirador/não atirador).

**Palavras-Chave:** GUNSHOT RESIDUE, RESÍDUO DE DISPARO DE ARMA DE FOGO, BALÍSTICA, LIBS, ESPECTROSCOPIA;

## ABSTRACT

Our country has, for years, faced a serious public security crisis with a death toll comparable to wars and pandemics. According to statistics produced by the Brazilian Yearbook of Public Safety launched in 2019, 57,341 intentional violent deaths occurred in Brazil in 2018. Of these deaths, 70% were committed with the use of firearms, a percentage that has remained stable since 2003 when implementation of the Disarmament Statute. Another worrying fact is the rate of resolution of Brazilian crimes. Surveys point to a resolution of less than 10% of crimes committed in the country. In this context, the implementation of more modern, efficient, fast and inexpensive expert techniques can help to improve police rates and consequently guarantee justice to the population. In this circumstance, the study of firearms, ammunition and the effects of shots is crucial for the elucidation of crimes. Through collections in the hands and clothes of suspects of illicit practice, criminal experts from all over the country seek to determine the presence of residues from these shots (GunShot Residue - GSR). To obtain the results, several techniques can be used, from the simplest, such as colorimetric tests based on sodium Rhodizionate, to the most complex, such as the use of Scanning Electron Microscopy (SEM). In this work we seek to apply the spectroscopic technique of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) together with the computational methods of supervised learning (learning machine). In this way, the aim is to shorten the measurement process time and reduce the costs of analysis of the detection of firearm firing residues (GSR) in the hands of a suspect. To develop the procedure, samples were obtained by compressing stubs with carbon tape and adhesive tapes against the region of the hands of non-shooters and shooters before and after shooting with a .38 Special revolver and a .40 S&W pistol (Smith & Wesson). The tapes were analyzed in a bench LIBS equipment and the spectra were obtained from the application of a laser pulse in 20 different regions, spread over the surface of the tapes. The data obtained were submitted to the Principal Component Analysis (PCA) technique, which, together with supervised pattern recognition methods (KNN, SVM and EC), classified the samples with or without GSR residues (shooters and non-shooters), obtaining an accuracy greater than 95% in the binary comparison (shooter / non-shooter).

**Keywords:** GUNSHOT RESIDUE, FIREARMS SHOOTING WASTE, BALLISTIC, LIBS, SPECTROSCOPY.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de publicações envolvendo LIBS - Fonte: <i>Laser Induced-Breakdown Spectroscopy (Libs): Histórico, Fundamentos, Aplicações e Potencialidades</i> . Química Quim. Nova, Vol. 42, Nº. 5, 527-545, 2019.....	19
Figura 2: Estrutura básica de um cartucho de munição de arma de fogo de alma raiada.....	22
Figura 3: Munição com projétil em liga de chumbo nu. Fonte: Informativo Técnico nº 32 de março de 2019 – CBC - Munições e cartuchos para uso policial (Adaptado).....	24
Figura 4: Munição com projétil encamisado. Fonte: Informativo Técnico nº 32 de março de 2019 – CBC - Munições e cartuchos para uso policial (Adaptado). .....	24
Figura 5: Reação da difenilamina com o nitrato, produzindo coloração azul. ..	26
Figura 6: Teste de Griess, com naftilamina.....	27
Figura 7 - Demonstra exame residuográfico positivo (área vermelho-purpura) colorimétrico a base de rodizonato de sódio. Fonte: Autor.....	28
Figura 8: Reação de formação do complexo de rodizonato com íons $Pb^{2+}$ .....	28
Figura 9: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV (Fonte: autor).....	30
Figura 10: Desenho esquemático do detector de raios-X usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS) (Fonte: autor). .....	30
Figura 11: Configuração instrumental típica de um equipamento LIBS (Fonte: autor).....	31
Figura 12: Desenho esquemático de classificação de amostra com k definido para 7 vizinhos mais próximos. ....	35
Figura 13: Desenho esquemático de classificação de amostras utilizando-se um hiperplano ideal. ....	36
Figura 14: Ilustra arma de fogo, revólver, utilizado nos testes. Foto: Autor.....	38
Figura 15: Demonstra arma de fogo, pistola, utilizado nos testes. Foto: Autor	39
Figura 16: Demonstra uma das munições utilizadas nos ensaios com o revólver calibre .38SPL ( <i>Special</i> ) (a) e em detalhes a sua base (b). ....	39

Figura 17: Demonstra uma das munições utilizadas nos ensaios com a pistola calibre .40S&W ( <i>Smith &amp; Wesson</i> ) (a) e em detalhes sua base (b). .....	40
Figura 18: Regiões da mão onde foram coletadas as amostras nos voluntários. Fonte: <a href="http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/4/3275-16840.html">http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/4/3275-16840.html</a> ).....	41
Figura 19: Ilustra metodologia utilizada na coleta das amostras. Procedimento realizado nas dependências do estande de tiro e seguindo o protocolo adotado pela perícia oficial da polícia federal, ou seja, com <i>Stub</i> e fita carbono após disparos com arma de fogo no dedo indicador (a) e na palma das mãos (b)...	41
Figura 20: Região externa de um estojo de cartucho de munição de calibre .40 S&W da marca CBC percutido e deflagrado (a) e seu respectivo gráfico padrão (b).....	45
Figura 21: Projétil encamisado da munição de pistola calibre .40 S&W da marca CBC (exames na região sem encamisamento - base) (a) e seu respectivo gráfico padrão (b).....	46
Figura 22: Propelente de munição de revólver calibre .38 SPL da marca CBC aderida em fita adesiva dupla face da marca Vonder de cor verde (a) e seu respectivo gráfico padrão (b).....	47
Figura 23: Fita carbono aderida em <i>stub</i> metálico (a) e seu respectivo gráfico padrão (b).....	47
Figura 24: Fita adesiva dupla face da marca Vonder de cor verde (a) e seu respectivo gráfico padrão (b).....	48
Figura 25 – Imagens da morfologia da partícula de GSR (a) e (b). Ambas por meio de MEV – JEOL, modelo JSM-6610LV – com espectrômetro por energia dispersiva de raios-X (EDS) com tensão de 12 Kv sobre a amostra. ....	49
Figura 26: Mapa da distribuição elementar relativa à concentração de (a) carbono, (b) oxigênio, (c) alumínio, (d) enxofre, (e) cobalto, (f) antimônio, (g) bário e (h) chumbo. ....	50
Figura 27: Espectros brutos e sem média com Offset e Background removidos apresentando todas as linhas registradas na amostragem. Amostra coletada para tiros de revólver para 0,1 e 2 tiros.....	52
Figura 28: <i>Score plot</i> para o revólver. Identificação de clusterização para 3 classes: “0 tiro”; “1 tiro”; e “2 tiros” .....	55
Figura 29: <i>Loading</i> da PC1 e PC2 para disparos de pistola.....	56

Figura 30: Variância agregada em cada PC.....	58
Figura 31: Espectros sem offset e background. Amostras coletadas para tiros de pistola para 0, 1 e 2 tiros. ....	59
Figura 32: <i>Score plot</i> para a pistola. Identificação de clusteriação para 3 classes: “0 tiro”; “1 tiro”; e “2 tiros” .....	60
Figura 33: <i>Loading</i> da PC1 e PC2 para disparos de pistola.....	61
Figura 34: Variância agregada em cada PC.....	62
Figura 35: <i>Score plot</i> para o revólver. Identificação de clusteriação para 2 classes: “0 tiro” e “1 tiro” .....	64
Figura 36: <i>Score plot</i> para o revólver. Identificação de clusteriação para 2 classes: “0 tiro” e “2 tiros” .....	64
Figura 37: <i>Score plot</i> para a pistola. Identificação de clusteriação para 2 classes: “0 tiro” e “1 tiro” .....	65
Figura 38: <i>Score plot</i> para a pistola. Identificação de clusteriação para 2 classes: “0 tiro” e “2 tiros” .....	65
Figura 39: Ilustra relação da acurácia X PC's para pistola com munição encamisada com acurácia de 85% e 23 Pc's. ....	74
Figura 40: Ilustra relação da acurácia X PC's para revólver com munição de chumbo nu com acurácia de 88,3% e 7 PC's.....	74
Figura 41: Ilustra relação da acurácia X PC's para revólver com munição em chumbo nu “0 tiro” x “1 Tiro” com acurácia de 87,5% e 5 Pc's. ....	75
Figura 42: Ilustra relação da acurácia X PC's para revólver com munição em chumbo nu “0 tiro” x “2 Tiros” com acurácia de 95% e 23 Pc's. ....	75
Figura 43: Ilustra relação da acurácia X PC's para pistola com munição encamisada “0 tiro” x “1 Tiro” com acurácia de 100% e 9 Pc's. ....	76
Figura 44: Ilustra relação da acurácia X PC's para pistola com munição encamisada “0 tiro” x “2 Tiros” com acurácia de 100% em várias Pc's .....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela para dados colhidos do elemento Chumbo ( $I_{\text{Real}}$ - Bancos de dados do NIST). .....	53
Tabela 2 - Tabela para dados colhidos do elemento Antimônio ( $I_{\text{Real}}$ - Bancos de dados do NIST). .....	53
Tabela 3 - Tabela para dados colhidos do elemento Zinco ( $I_{\text{Real}}$ - Banco de dados do NIST). .....	54
Tabela 4 - Tabela para dados colhidos do elemento Carbono ( $I_{\text{Real}}$ - Bancos de dados do NIST). .....	54
Tabela 5 - Tabela para dados colhidos do elemento Cobre ( $I_{\text{Real}}$ - Bancos de dados do NIST). .....	54

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	21
2.1. Objetivo Geral .....	21
2.2. Objetivos Específicos.....	21
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	22
3.1. Munições de arma de fogo (Cartuchos) .....	22
3.1.1. Estojo.....	22
3.1.2. Espoleta ou Capsula de Espoletamento.....	23
3.1.3. Pólvora ou Propelente .....	23
3.1.4. Projétil.....	23
3.2. GSR ( <i>Gunshot Residue</i> ) .....	25
3.3. Técnicas Utilizadas .....	25
3.3.1. Técnicas Colorimétricas .....	25
3.3.2. Teste com Parafina.....	26
3.3.3. Teste de Grisse .....	26
3.3.4. Rodizonato de Sódio.....	27
3.3.5. Métodos Físicos.....	28
3.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.3.7. Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) 30	
3.4. Análise Multivariada de Dados.....	31
3.4.1. Análise das Componentes Principais – PCA .....	32
3.5. Métodos de Classificação ou Reconhecimento Supervisionado de Padrões.....	33
3.6. Métodos de Validação dos Dados.....	34
3.7. Classificadores.....	35
3.7.1. Método k-nearest neighbor (k-NN) .....	35
3.7.2. Método <i>Support Vector Machine</i> (SVM) .....	36
3.7.3. Ensemble Classifier .....	37
4. METODOLOGIA .....	37

4.1.	Primeira etapa.....	37
4.1.1.	Armas de fogo utilizadas .....	38
4.1.2.	Munições .....	39
4.1.3.	Procedimento para coleta.....	40
4.1.4.	Coleta dos resíduos com fita adesiva e com <i>Stub</i> em fita carbono 41	
4.1.5.	Medidas Laser Induced Breakdown Spectroscopy .....	42
4.2.	Segunda Etapa .....	42
4.2.1.	Análise Comparativa.....	43
4.2.2.	Análise Multivariada para Diferenciação.....	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1	Medidas LIBS do material controle .....	44
5.2.	Resultados com MEV.....	49
5.2.1.	Revólver calibre .38SPL com munição em chumbo nu .....	49
5.3.	Resultados com LIBS.....	51
5.3.1.	Revólver calibre .38SPL com munição em chumbo nu .....	52
5.3.2.	Pistola calibre .40S&W com munição encamisada.....	58
5.3.3.	Modelo de separação .....	62
5.3.4.	Resultados LIBS Classes 2 a 2 .....	63
6.	CONTINUIDADE DO TRABALHO .....	67
7.	CONCLUSÃO .....	68
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
9.	Anexos - Relação Acurácia x PC's .....	74
10.	Anexo 2 - Relação Acurácia Binária x PC's .....	75



## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país onde a taxa de morte por arma de fogo é elevada, liderando o ranking internacional de morte violenta. Segundo dados produzidos em 2019 pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea)<sup>[1]</sup> em parceria com o Fórum Brasileiro de Segurança Pública (FBSP), em 2018, o número de assassinatos cometidos no país foi de 57.341. Em onze anos (2007 até 2018), ocorreram 675 mil mortes, perfazendo o assustador número de 168 mortes/dia (Fórum Brasileiro de Segurança Pública)<sup>[1]</sup>.

Das mortes ocorridas em 2018, 70% foram produzidas por armas de fogo, número este que se mantém desde 2003 (ano de criação do estatuto do desarmamento). Em épocas passadas o patamar girava em torno de 40%. De 1980 até 2016, quase meio milhão de vidas brasileiras foram ceifadas por conta das armas de fogo (Fórum Brasileiro de Segurança Pública)<sup>[1]</sup>.

Oposto ao alto índice das taxas de homicídios no Brasil está o baixo índices de resolução dos crimes, que sequer dispõe de uma estimativa oficial. A falta de bancos de dados interligados, a pouca troca de informações entre as polícias e o subestimado número de registros de boletins de ocorrências são alguns dos fatores que dificultam esse levantamento. Contudo, considerando apenas as mortes violentas, os números nos mostram o baixo poder de resolução de crimes no Brasil. Segundo levantamentos oficiais da Estratégia Nacional de Justiça e Segurança Pública do Ministério Público Federal<sup>[2]</sup>, cerca de 5 a 8% dos homicídios dolosos (com intenção de matar) são solucionados no país.

Uma das justificativas é o baixo valor probatório de algumas evidências encontradas em cenas de crime. No que tange a determinação de resíduos de disparo de armas de fogo, atualmente, as técnicas comumente utilizadas pelas polícias científicas brasileiras em suspeitos resumem-se a uma análise colorimétrica, conhecida como teste de Rodizonato de Sódio ( $C_6Na_2O_6$ ) para determinação de chumbo.

Apesar da boa sensibilidade do teste de Rodizonato de Sódio (até 0,1µg), a detecção exclusiva de Pb não constitui prova irrefutável de disparo, uma vez que esse elemento pode ser encontrado nas mãos de uma grande variedade de profissionais como resultado de suas atividades laborais (Vendedores de baterias de carro, instaladores de rádio automotivo, eletricitas automotivos, mecânicos, atendentes de postos de gasolina, etc) (Garofano et al., 1999<sup>[3]</sup>; Cardinetti et al., 2004)<sup>[4]</sup>.

Atualmente a técnica de referência para disparos de arma de fogo é a microscopia eletrônica por varredura (MEV). Neste caso, procura-se por particulados de chumbo, bário e antimônio, depositados em uma fita carbono. Como a técnica analisa elementos químicos e a morfologia específica do particulado, o resultado é mais confiável. Segundo Martini et al., 2008, a sensibilidade dessa técnica é tão alta, que é possível detectar um único resíduo de tiro em uma amostra. Entretanto a utilização do MEV para esse tipo de exame fica restrito à Polícia Federal nos casos de sua competência (crimes federais) e a pouquíssimos estados que dispõem deste equipamento, excluindo assim, a maioria dos casos criminais no país. Importante ressaltar que a microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem custo elevado visto a necessidade de uma sala estruturada e pessoal especializado. Ademais, conforme Reis et al., 2004<sup>[5]</sup> o tempo para análise MEV é de no mínimo 4 horas por amostra e, se comparado com a técnica proposta (LIBS), torna-se um processo bastante demorado.

Dessa forma, é recorrente a apresentação de técnicas analíticas cada vez mais sensíveis e voltadas para o equacionamento de questões essenciais do nosso dia a dia. Nesse sentido, a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (*laser-induced breakdown spectroscopy*, LIBS) reflete grande parte desse desenvolvimento, pois unifica alguns aspectos desejados por todo profissional da área de química analítica: simplicidade, elevada frequência analítica, caráter multielementar, reduzida manipulação das amostras e obtenção de dados precisos e exatos. Além disso, apresenta praticamente caráter não-destrutivo, porque somente uma porção muito

pequena da amostra sofre o processo de ablação (cerca de nanogramas a microgramas) (Costa et al., 2019)<sup>[6]</sup>.

Todas essas vantagens somadas com a simplicidade da instrumentação fazem com que a LIBS seja uma das técnicas mais versáteis já desenvolvidas. O crescente interesse pelo uso do LIBS pode ser visto através do número de trabalhos que vêm sendo publicados ao longo dos últimos 30 anos, como mostrado na Figura 1. De acordo com a base de dados da *Web of Science*, durante esse período cerca de 4.500 trabalhos foram publicados e nos últimos anos (2008-2018) as publicações correspondem a 78% do total das publicações sobre LIBS (Costa et al., 2019)<sup>[6]</sup>.

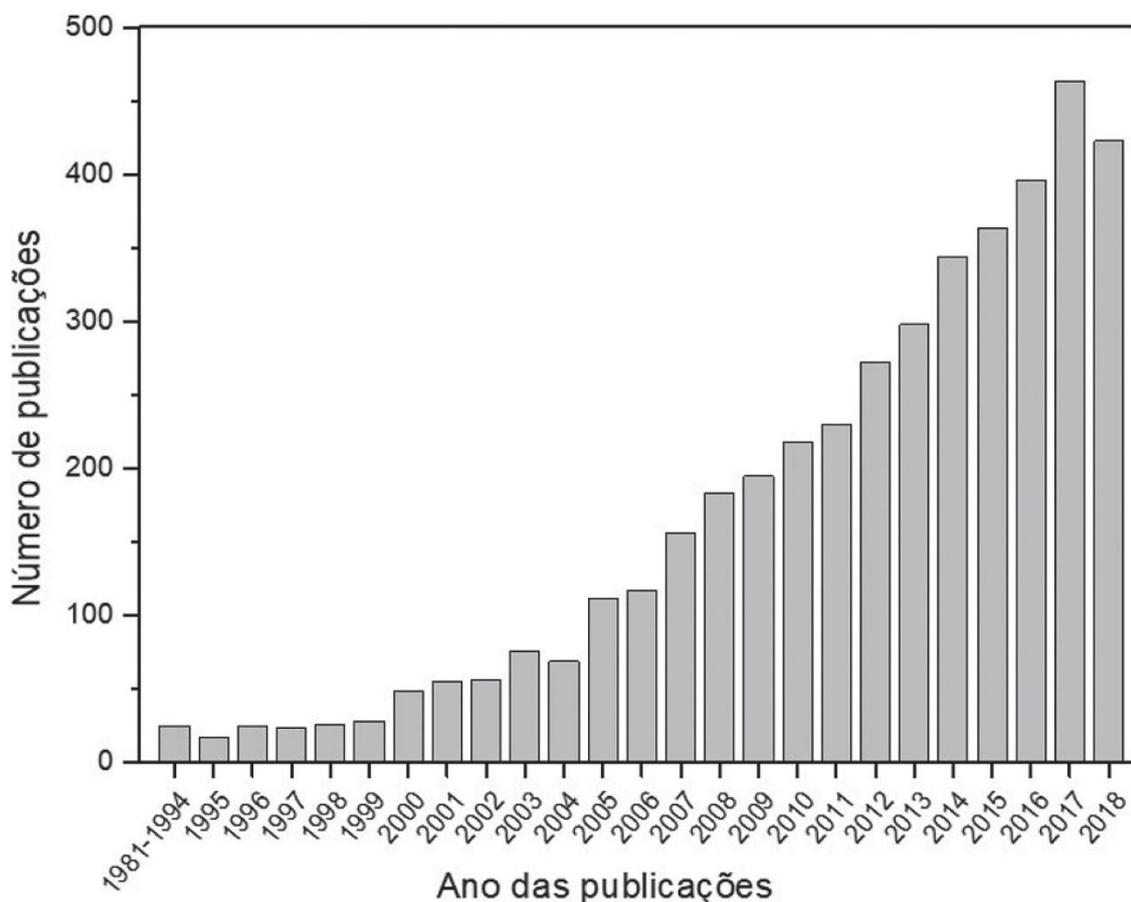


Figura 1: Número de publicações envolvendo LIBS - Fonte: *Laser Induced-Breakdown Spectroscopy (Libs): Histórico, Fundamentos, Aplicações e Potencialidades*. Química Quim. Nova, Vol. 42, Nº. 5, 527-545, 2019.

No campo forense a técnica LIBS vem sendo empregada em diversas frentes desde a contrafação de moedas, drogas, explosivos, impressões digitais, tintas e papel, vidro, resíduos de tiros, cabelos, tintas, solo e madeira (Hark et al., 2017)<sup>[7]</sup>.

No campo da balística existem vários estudos concluídos e outros ainda em andamento sobre a aplicação da técnica LIBS na área forense. Um método baseado em LIBS e SIMCA (*Soft Independent Modeling of Class Analogy* ou Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe) usando os dados espectrais mostrou que é possível discriminar as amostras coletadas entre atiradores e não atiradores mesmo após à lavagem das mãos (Silva et al., 2009)<sup>[8]</sup>.

A técnica é muito versátil e permite variações, tanto que a empresa Indra Systems desenvolveu um equipamento de campo baseado na tecnologia LIBS que tem como foco a identificação de resíduos de disparo de arma de fogo. Tal dispositivo foi chamado de iForenLIBS e visa, entre outros, seu uso ainda no local de crime, minimizando assim o encaminhamento ao laboratório de grandes quantidades de vestígios coletados nas cenas de crime (Doña-Fernández et al., 2018)<sup>[9]</sup>.

O objetivo desse trabalho visa utilizar a técnica LIBS para determinar um protocolo para identificar resíduos de disparo de arma de fogo (GSR) nas mãos de um suspeito. Para desenvolver o estudo, as amostras foram obtidas contra as mãos direita e esquerda de não-atiradores e atiradores antes e após os disparos. Foram utilizados para isso dois tipos de armas de fogo: um revólver calibre .38SPL (*Special*) e uma pistola calibre .40S&W (*Smith & Wesson*) bem como suas respectivas munições. Foi utilizada análise multielementar supervisionada (aprendizado de máquina) e validação cruzada a fim de chegar a uma acurácia adequada na detecção de GSR.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo a detecção de resíduos nas mãos após disparo por arma de fogo através da utilização da ferramenta LIBS.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Obtenção de um protocolo para afirmar se a pessoa efetuou, ou não, um disparo de arma de fogo;
- Comparar os resultados com as técnicas de referência atuais (Rodizonato de Sódio e MEV);
- Identificação dos elementos ou regiões espectrais importantes na diferenciação entre as amostras sem disparos e com disparos, através da análise de seu espectro óptico usando LIBS;
- Utilização de métodos não supervisionados multielementares (PCA) para analisar qualitativamente o poder de separação dos espectros LIBS;
- Utilização de métodos supervisionados de aprendizado de máquina para diferenciar uma amostra oriunda de uma mão que tenha efetuado disparos de uma mão sem disparo, através da análise do seu espectro óptico LIBS;
- Análise da acurácia do poder de separação e possibilidade de aplicação da técnica.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Munições de arma de fogo (Cartuchos)

Os cartuchos de munição de calibre .38 SPL (*Special*) e .40S&W (*Smith & Wesson*), utilizados neste trabalho, são basicamente constituídos por estojo, espoleta ou cápsula de espoletamento com a mistura iniciadora (carga de inflamação ou primer), pólvora ou propelente e projétil, como mostra a Figura 2.

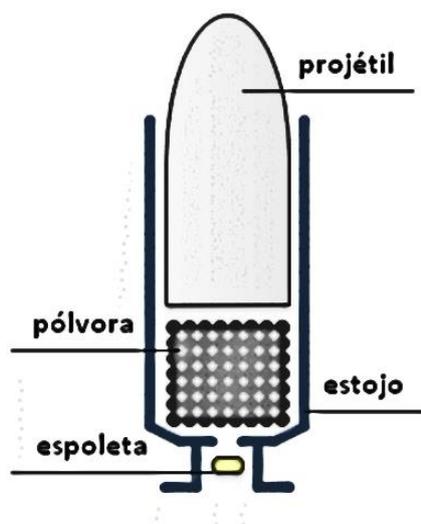


Figura 2: Estrutura básica de um cartucho de munição de arma de fogo de alma rayada.

##### 3.1.1. Estojo

Componente que dá forma e estrutura aos cartuchos de munição, bem como aloja os demais elementos. Sendo inerte, modo geral, composto em latão 70:30 (70% de cobre e 30% em zinco). Podendo ser confeccionado em cobre e alumínio, contudo tendo a desvantagem de não se reaproveitar o estojo em virtude do alumínio.

### **3.1.2. Espoleta ou Capsula de Espoletamento**

É um pequeno reservatório metálico em forma de cápsula que contém a mistura iniciadora (carga de inflamação ou de detonação ou primer). Antigamente era utilizado o clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ), contudo este corroía a própria espoleta bem com o estojo quando em contato com o ar. Foi substituído pelo fulminato de mercúrio (40% da mistura), clorato de potássio ou ambos. Contudo, apesar de não corroer o conjunto, liberava mercúrio após alguns anos, formando amálgama. Atualmente é utilizado estifinato de chumbo ( $\text{PbO}_2\text{H}(\text{NO}_2)_3$ ), nitrato de bário ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), trissulfeto de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), tetrazeno e alumínio. Após a combustão da mistura iniciadora são gerados óxidos de carbono, água e óxidos metálicos (chumbo, bário e antimônio).

### **3.1.3. Pólvora ou Propelente**

Tendo sido inventada na China do século IX, denominada de “remédio de fogo” a pólvora era composta de 75% de salitre, 13% de carvão vegetal e 12% de enxofre. Essa composição nada mais é do que a pólvora negra, tendo como inconveniente a grande liberação de fumaça e grânulos. Atualmente são utilizadas as pólvoras químicas, sem fumaça ou ainda pólvoras brancas, que podem ser de base simples, onde a nitrocelulose é o principal composto. As de base dupla são formadas de dois componentes ativos, nitrocelulose e nitroglicerina, e as de base tripla são formadas por nitrocelulose, nitroglicerina e nitroguanidina.

### **3.1.4. Projétil**

O projétil é um pequeno corpo rígido composto por chumbo e antimônio ( $\text{Pb}+3-4\% \text{Sb}$ ) que vai inserido na região frontal do estojo de cartucho de munição. Sendo o único corpo projetado, após a combustão, pelo cano da

arma até o alvo pretendido. Existem cartuchos com projétil único, com mais de um projétil (*multi-ball*) ou com múltiplos projéteis (balis ou bagos) e podem ser de três tipos: liga de chumbo, encamisados e de cobre. Para efeito deste trabalho os cartuchos utilizados foram de projétil único a base de chumbo e antimônio que estão alojados total ou parcialmente no estojo.

Os projéteis de liga de chumbo normalmente possuem base e corpo cilíndrico com ogiva. O composto principal é o chumbo, metal de baixo custo e de baixa dureza relativa.

#### Projétil Chumbo Nu

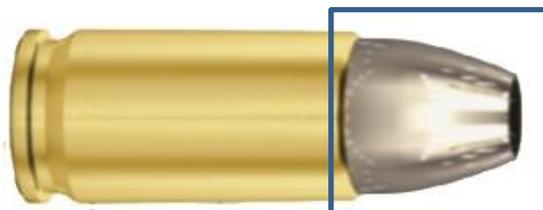


Figura 3: Munição com projétil em liga de chumbo nu. Fonte: Informativo Técnico nº 32 de março de 2019 – CBC - Munições e cartuchos para uso policial (Adaptado).

Os projéteis encamisados (jaquetados) possuem o núcleo coberto com uma capa externa. A capa, também conhecida como camisa do projétil, pode ser composta de latão, cobre e níquel; cobre, zinco e níquel; cobre zinco e estanho; ferro e carbono (aço).

#### Projétil Encamisado

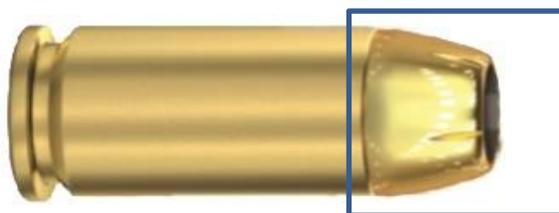


Figura 4: Munição com projétil encamisado. Fonte: Informativo Técnico nº 32 de março de 2019 – CBC - Munições e cartuchos para uso policial (Adaptado).

Ademais existem os projéteis exclusivamente de cobre, geralmente, são do tipo expansivo de ponta oca, que não foram utilizados nesse estudo.

### **3.2. GSR (*Gunshot Residue*)**

Quando se realiza um disparo em uma arma de fogo ocorre a combustão da mistura iniciadora seguida pela combustão da carga propelente, originando-se, conseqüentemente, gases no interior do estojo sob alta pressão e elevada temperatura. Referidos gases arrastam partículas microscópicas procedentes da queima dos explosivos mencionados, os quais podemos citar nitratos, nitritos, chumbo, bário, antimônio, etc.

Referidos corpúsculos são oriundos da decomposição das misturas do iniciador existente da espoleta e do propelente com que os cartuchos são carregados. Além dessas partículas não metálicas, quando do disparo, o projétil ao atravessar o cano da arma de fogo sofre abrasão, isto é, desgaste da superfície de suas paredes em decorrência de três fatores concomitantemente:

- a. Pelo movimento helicoidal que o projétil adquire ao adentrar na culatra;
- b. Por ser o projétil constituído de uma liga metálica cuja dureza é menor que a dureza do aço com que é forjado o cano da arma de fogo;
- c. Pelo fato de o projétil apresentar um diâmetro na base ligeiramente superior ao diâmetro da alma do cano.

Em função destes três fatores conjugados, o projétil perde massa representada por partículas de dimensões microscópicas arrancadas de suas paredes (Zarzuela et al., 1999)<sup>[10]</sup>.

### **3.3. Técnicas Utilizadas**

#### **3.3.1. Técnicas Colorimétricas**

Tais métodos são utilizados para se determinar compostos inorgânicos,

como nitratos e nitritos que são gerados na queima da pólvora. São técnicas básicas que geram compostos coloridos. Exames como princípio na descoberta de nitratos estão em desuso, pois estão em muitos produtos industrializados, gerando, assim, muitos falsos positivos (Cortesi et al., 2015)<sup>[11]</sup>.

### 3.3.2. Teste com Parafina

No século passado (1933) um pesquisador chamado Teodoro Gongalez desenvolveu e utilizou o teste a base de cera parafina (Zarzuela e Aragão, 1999)<sup>[10]</sup>. Referido ensaio consistia em obter um molde das mãos do suposto atirador usando-se de parafina quente. Após o processo de resfriamento e modelagem a cera era removida das mãos do suspeito assim como as possíveis partículas de GRS. A cera moldada era pulverizada com uma solução de difenilamina ou soluções similares, obtendo-se, em casos positivos, a coloração azul proveniente das nitro-partículas da mistura propulsora. A reação é mostrada na Figura 5. Posteriormente o teste foi abandonado pela grande quantidade de falsos positivos.

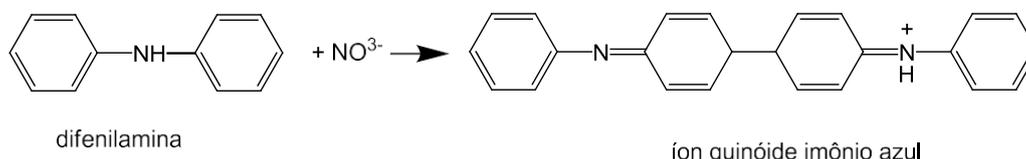


Figura 5: Reação da difenilamina com o nitrato, produzindo coloração azul.

### 3.3.3. Teste de Grisse

Neste teste, é usada sulfanamida e  $\alpha$ -naftilamina em meio ácido. A determinação de nitritos baseia-se na reação de redução de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, formando um corante azo característico, de coloração vermelha (Figura 6). Como o teste de Grisse não é específico para GSR, podendo ser utilizados para nitritos de qualquer origem, esse tipo de ensaio deixou de ser utilizado pela maioria dos profissionais da área forense.

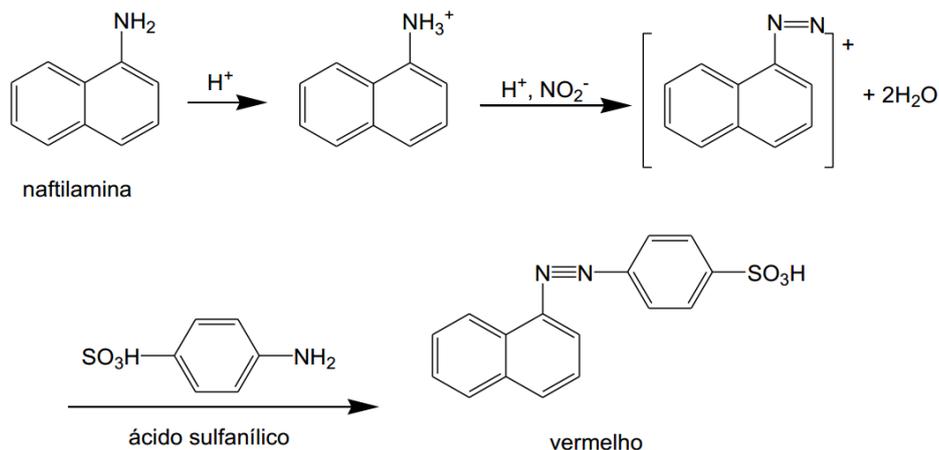


Figura 6: Teste de Griess, com naftilamina.

### 3.3.4. Rodizionato de Sódio

Tendo como objetivo a determinação dos metais (chumbo, antimônio, cobre, zinco etc.) que são arrancados por abrasão quando de um disparo de arma de fogo. A técnica consiste em coletar das mãos do suspeito através de fitas adesivas em tiras e subsequente “colagem” das tiras em papel filtro. Em laboratório o material é bombardeado por solução acidificada de rodizionato de sódio que em caso positivo observam-se pontos de coloração vermelho-púrpura (Figura 7). A reação química envolvida no processo consiste na formação de um complexo de íons chumbo com os íons rodizionato, e é mostrada nas Figura 7 e Figura 8.



Figura 7 - Demonstra exame residuográfico positivo (área vermelho-purpura) colorimétrico a base de rodizonato de sódio. Fonte: Autor

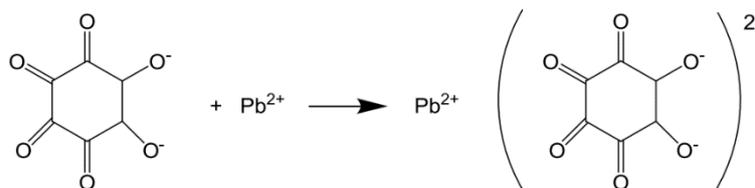


Figura 8: Reação de formação do complexo de rodizonato com íons  $\text{Pb}^{2+}$ .

### 3.3.5. Métodos Físicos

A presença conjunta dos elementos Bário (Ba), Chumbo (Pb) e Antimônio (Sb) em uma mesma partícula são caracterizadores de GSR. Técnicas e exames mais simples são contributivos, mas não são precisos e determinantes. Quando se realiza um disparo em uma arma de fogo, ocorre a combustão do explosivo iniciador seguida pela combustão da carga propelente, originando-se, conseqüentemente, gases no interior do estojo sob alta pressão e elevada temperatura. Referidos gases arrastam partículas microscópicas procedentes da queima dos explosivos mencionados, os quais podemos citar nitratos, nitritos, chumbo, antimônio etc.

Sendo assim, partículas metálicas, gases e resíduos não metálicos são projetados no momento do disparo, podendo-se afirmar que corpúsculos de chumbo estão presentes, tanto no estado iônico, na forma de trinitroresorcinato de chumbo (II) ou estífnato de chumbo (II) provenientes da carga de espoletamento, bem como na forma de chumbo metálico procedente da liga constitutiva dos projéteis de chumbo.

Abaixo discutiremos o método físico empregado pelos peritos forenses atualmente na análise de GSR: a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Também será abordado a técnica Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS, em inglês) aplicada a área forense.

### **3.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O protocolo de coleta dos resíduos das mãos é similar ao empregado para a técnica de rodizonato de sódio, diferenciando-se apenas pela utilização de *stubs* recobertos por fita adesiva dupla face de carbono. O MEV, atualmente, é considerado referência para determinação de GRS no meio forense. As partículas são localizadas no microscópio eletrônico de varredura por possuírem forma (esferoidal) e tamanhos característicos. Acoplado a um analisador de raios X (EDX) confirma-se, ou não, a presença dos elementos referência: chumbo, bário e antimônio.

As maiores vantagens no uso do MEV são a alta magnificação, alta resolução e grande profundidade de foco. Além disso, um analisador de raios X pode ser acoplado ao MEV. Os raios X emitidos podem ser ordenados de acordo com seus valores de energia, detectando assim a distribuição elementar da espécie. Infelizmente, o tempo excessivo de operação requerido para a busca e caracterização destas partículas dificulta o uso da técnica em larga escala. A Figura 9 mostra um diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura gerando uma imagem a partir de um resíduo de disparo. A Figura 10 mostra um analisador de raios X detectando linhas características dos elementos atômicos presentes na amostra.

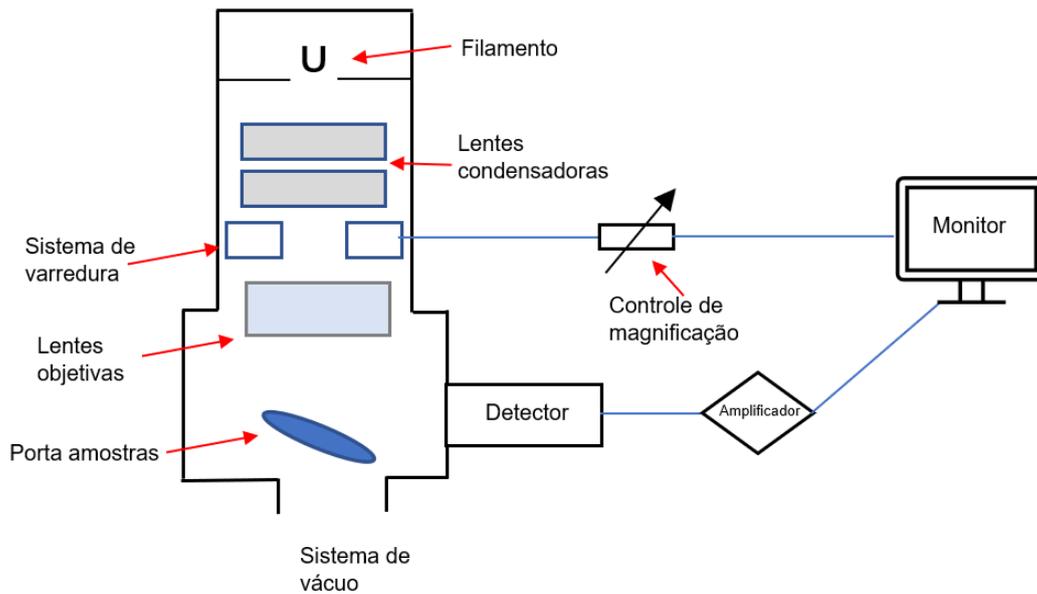


Figura 9: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV (Fonte: autor).

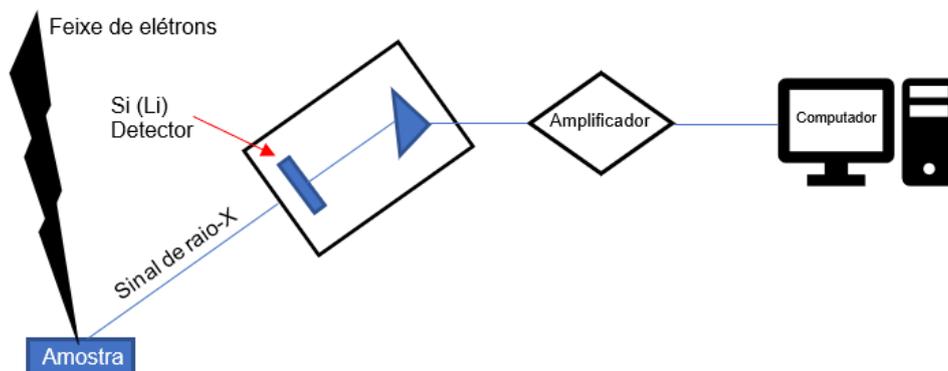


Figura 10: Desenho esquemático do detector de raios-X usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS) (Fonte: autor).

### 3.3.7. Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS)

Do acrônimo *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* – *LIBS* a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser, emprega a geração de plasma através de pulsos curtos de alta potência a partir de um laser focalizado na amostra a ser analisada. (Marangoni et al., 2016)<sup>[12]</sup>.

A técnica consiste, de forma resumida, em um laser pulsado de alta potência (1) que é guiado através de espelhos e lentes (2), focalizando, até atingir a amostra em uma pequena região (~50  $\mu\text{m}$ ). Através da interação entre radiação e matéria a amostra é aquecida e vaporizada ocorrendo a formação de um microplasma. Após isso, ocorre uma expansão adiabática supersônica, o plasma esfria e começa a emitir as linhas energéticas características de cada elemento químico, que são coletadas pela fibra óptica (4). Um computador (6) organiza os dados em forma gráfica que possibilita a identificação das linhas espectrais dos elementos químicos, conforme Figura 11. Uma vantagem particular do LIBS é a capacidade de analisar a maioria dos tipos de amostras sem necessitar de uma preparação sofisticada.

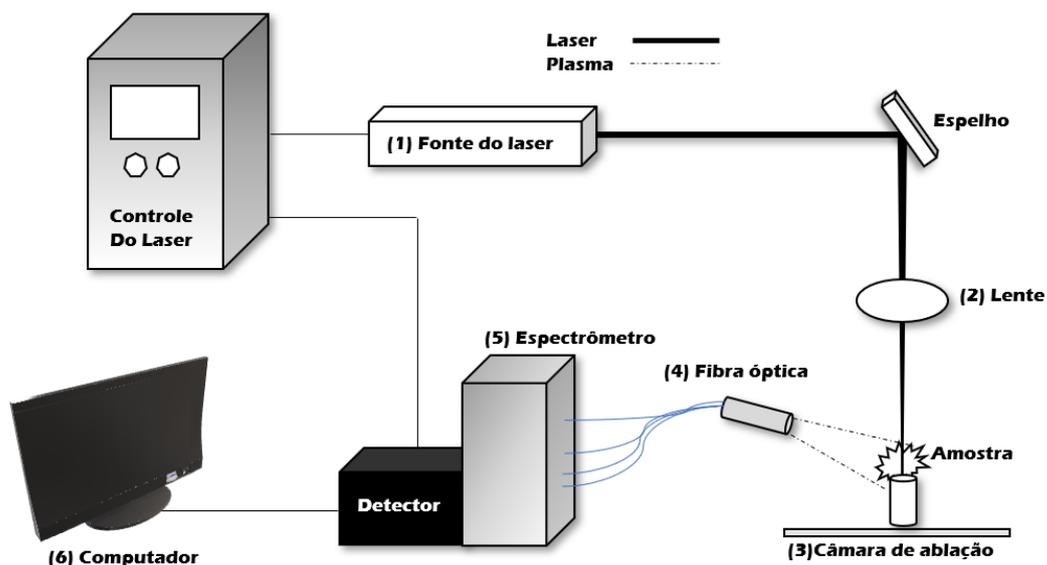


Figura 11: Configuração instrumental típica de um equipamento LIBS (Fonte: autor).

### 3.4. Análise Multivariada de Dados

A análise multivariada de dados (AMD) pode ser caracterizada pelo exame simultâneo de múltiplas variáveis existentes em uma única relação ou conjunto de relações, sendo que os “indivíduos” possuem características distintas. Essa análise auxilia na compreensão de comportamentos complexos

de grupos de dados em ambientes afins e pode, dependendo da aplicação, acrescentar informações potencialmente úteis a eles, além de permitir e preservar as correlações naturais entre as múltiplas influências de comportamento, sem isolar qualquer indivíduo ou variável (Silva, 2015)<sup>[13]</sup>.

Uma das mais importantes áreas da análise multivariada de dados é denominada análise discriminante de dados, que pode ser descrita como uma técnica multivariada de interdependência entre objetos. Essa análise é baseada na associação entre os dados e um conjunto de características descritivas, ou atributos especificados pelo manuseador dos dados, que utiliza a análise discriminante para prover a classificação. Um dos objetivos da análise discriminante também é a redução dimensional da classificação dos objetos ou dados, em um conjunto de atributos representativos, na qual passam a pertencer a determinada classe, com a qual os outros participantes partilham características em comum. (Silva, 2015)<sup>[13]</sup>. Para redução de dimensionalidade, geralmente, é aplicado a PCA (Análise de Componentes Principais).

### **3.4.1. Análise das Componentes Principais – PCA**

A análise das componentes principais, PCA (acrônimo do inglês *Principal Component Analysis*), é um método de reconhecimento de padrões não supervisionado capaz de transformar uma tabela de dados experimentais em gráficos informativos acerca da similaridade/diferença entre as amostras e as respectivas variáveis responsáveis por isso.

A PCA é utilizada para identificar relações entre características extraídas de dados e usada para reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados. O processo é feito a partir de combinações lineares das variáveis originais de maneira que retenham as informações essenciais e possam ajudar significativamente na interpretação e análise dos dados (Allegretta et al., 2020)<sup>[14]</sup>. No processo ocorre uma decomposição das matrizes dos dados coletados em uma somatória de matrizes, produtos de vetores chamados *scores* e *loadings*. O primeiro relaciona as componentes principais com as

amostras enquanto o segundo relaciona as componentes principais com as variáveis. Logo, comparando os gráficos de *scores* e *loadings* é possível analisar a influência de cada variável em cada amostra, observando similaridades ou diferença nos dados.

A primeira componente principal, chamada de PC1, é definida na direção da máxima variância do conjunto de dados. A segunda componente principal, PC2, é definida na direção que descreve parte da variância residual, de forma que cada componente principal (PC1, PC2, PC3, PC4,...) é responsável pela fração sucessiva de variância de dados, consistindo em um sistema de coordenadas ortogonais entre si e, portanto, não correlacionadas. (Ferrarini, 2004)<sup>[15]</sup>. Dessa maneira, um sistema com milhares de variáveis tem a dimensionalidade diminuída para apenas algumas dezenas de componentes principais sem perda de informação, facilitando análises e interpretações.

### **3.5. Métodos de Classificação ou Reconhecimento Supervisionado de Padrões**

As técnicas de reconhecimento de padrões são usadas para identificar as semelhanças e diferenças contidas em amostras, comparando-as entre si. Os métodos supervisionados são métodos na qual são fornecidas para o modelo de treinamento qual é a classe que cada amostra pertence, para que possam ser otimizados os critérios de classificação. O modelo utiliza amostras pré-classificadas em determinadas categorias, chamadas de amostras de treino, para construir os critérios de classificação, e a performance do modelo é posteriormente avaliada com base nas amostras de teste (Ribeiro, 2019)<sup>[16]</sup>.

Na classificação de padrões, o algoritmo responsável pela classificação deve primeiramente “aprender” como classificar os padrões do problema ao qual se deseja obter resposta, treinando o algoritmo de forma a torná-lo capaz de, após o treinamento, classificar um padrão desconhecido dentre uma das classes existentes. A fase de treinamento possui um peso muito grande no desempenho do algoritmo como um todo, pois durante essa fase, o algoritmo

deve armazenar protótipos, que podem ser padrões de treinamento, que sejam capazes de generalizar ao máximo a classificação feita para os padrões desconhecidos. Após a fase de treinamento, o algoritmo deve passar pela fase de validação. Essa fase é responsável por medir o desempenho da classificação feita pelo algoritmo e, ao final, devem ser apresentadas as porcentagens de padrões corretamente classificados, determinando a acurácia do sistema (Bezerra, 2006)<sup>[17]</sup>.

### 3.6. Métodos de Validação dos Dados

Para determinar a eficácia do método supervisionado de reconhecimento de padrões, alguns métodos de validação são normalmente utilizados para avaliar o seu desempenho, sendo os mais conhecidos:

- *Holdout Validation*: Uma porcentagem dos dados é selecionada para ser usada como dados de teste. O modelo é treinado com o restante dos dados e a performance do modelo é avaliada com os dados de teste. Esse tipo de avaliação consiste em um modelo que utiliza somente uma porção dos dados para determinar a sua acurácia (Silva, 2015)<sup>[13]</sup>.

- *Cross-Validation*: O conjunto de dados é dividido em *k-fold* divisões iguais, na qual  $1/k$  dos dados é utilizado para teste, chamados de *in-fold*, enquanto  $(k - 1)/k$  é utilizado para treinamento, chamados de *out-of-fold*. Após fazer esse treinamento, o modelo é testado com o *in-fold* e sua acurácia armazenada. Em seguida, um outro conjunto de dados do *out-of-fold* é usado para teste, e os dados do *in-fold* agora são usados para treinamento. A precisão desse segundo teste é armazenada. Isso se repete até que todos os *out-of-fold* sejam usados um a um com *in-fold*, e a acurácia total do modelo é feita através da média desses *k* testes (Allegretta et al., 2020)<sup>[14]</sup>.

As utilizações dos métodos de validação são importantes para o desenvolvimento dos classificadores, pois eles evitam o problema de sobreajuste (*overfitting*). O sobreajuste ocorre quando um classificador se

adapta muito bem aos dados de treino, ficando eficaz em classificar e distinguir as classes usadas no treinamento, mas não consegue distinguir dados novos externos, o que pode reduzir a taxa de acerto na classificação dos novos dados (Gaudiuso et al., 2018)<sup>[18]</sup>.

### 3.7. Classificadores

#### 3.7.1. Método k-nearest neighbor (k-NN)

O algoritmo KNN tem como base a distribuição espacial dos pontos que representam cada amostra e realiza a classificação com base nos vizinhos mais próximos. Para a classificação, o KNN processa os dados classificando uma nova amostra de acordo com a classe da maioria dos vizinhos próximos, ou seja, usa os “*k*” vizinhos mais próximos para determinar a classe da amostra (Blanc et al., 2005)<sup>[19]</sup>.

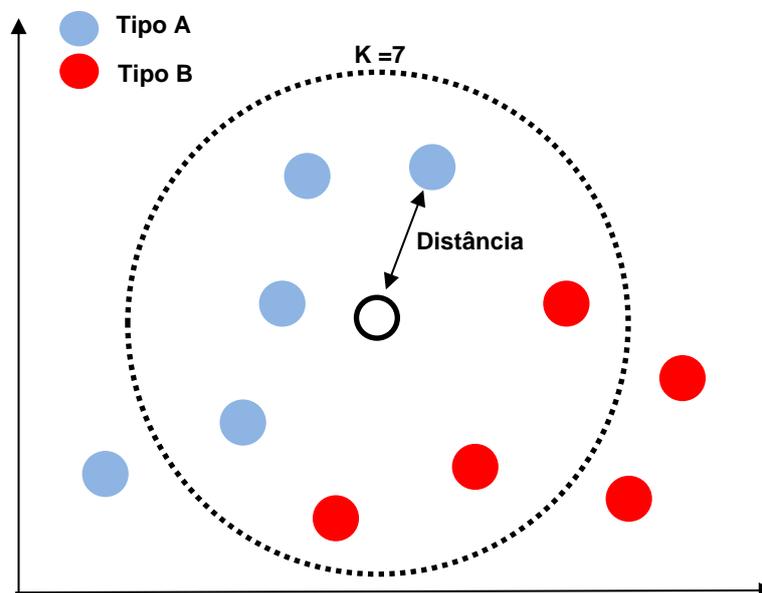


Figura 12: Desenho esquemático de classificação de amostra com *k* definido para 7 vizinhos mais próximos.

### 3.7.2. Método *Support Vector Machine* (SVM)

O *Support Vector Machine* (SVM) é uma metodologia de aprendizado supervisionado utilizada em análise de dados e reconhecimento de padrões, e frequentemente usado em aplicações de classificação para diferentes padrões.

O método (SVM) baseia-se na análise estatísticas dos dados gerando um algoritmo que distingue as várias classes a serem classificadas. Essa metodologia classifica os dados descobrindo o melhor hiperplano que separam os dados limites e que isolam uma classe da outra. O hiperplano escolhido para um classificador SVM é aquele que possui a máxima amplitude entre dois espaços paralelos ao hiperplano e que não existam dados em seu interior, ou seja, gera margens mais largas entre os dados limites para separar duas classes (Ribeiro, 2019) [16].

Segundo Smola et al., 1999<sup>[20]</sup> o método SVM é muito atrativo em virtude de vários fatores, dentre eles a boa capacidade de generalização, robustez em grandes dimensões, convexidade da função objetiva e teoria bem definida.

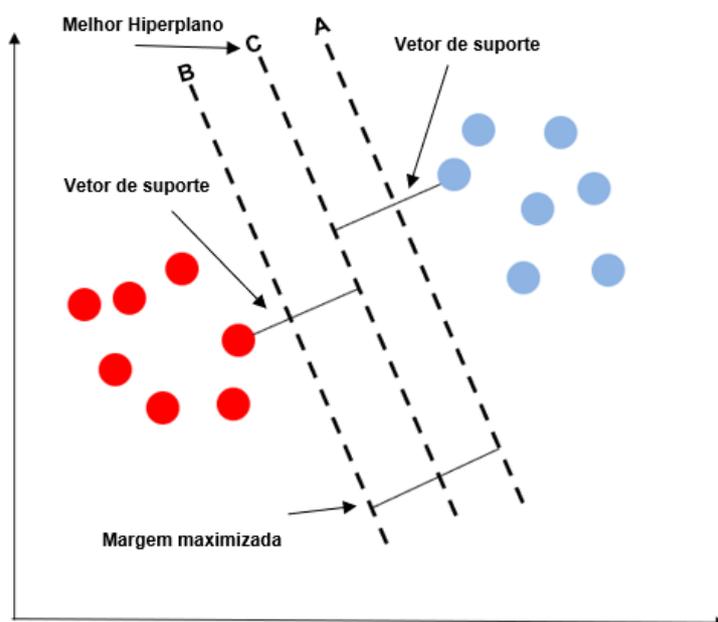


Figura 13: Desenho esquemático de classificação de amostras utilizando-se um hiperplano ideal.

### **3.7.3. Ensemble Classifier**

A palavra *ensemble* do inglês pode ser traduzida livremente para o português como: “conjunto” e é derivada do latim com o significado " soma das partes". Os classificadores regulares usados frequentemente são propensos a errar. Por mais que esses erros sejam inevitáveis, eles podem ser reduzidos com a construção adequada de um classificador de aprendizado. O método *Ensemble Classifier* (EC) usa vários classificadores básicos a partir dos quais é derivado um novo classificador, com desempenho melhor do que qualquer classificador básico. O objetivo principal do método EC é reduzir o viés e a variação.

## **4. METODOLOGIA**

A metodologia proposta é dividida em duas partes principais. Primeiramente foi feita a coleta de amostras, através do processo de disparos por armas de fogo com atiradores voluntários. Procurou-se voluntários que não tiveram contato anterior direto com substâncias que contivessem os elementos preponderantes (Pb, Ba e Sb) em resíduos de disparos para evitar quaisquer contaminações no material a ser analisado.

Após essa etapa, as amostras coletadas foram levadas a análises físicas, usando as técnicas, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) *na região do UV* (190-300nm). A etapa consiste na análise dos dados qualitativa/quantitativa e para diferenciação entre amostras com resíduos e sem resíduos de disparo de arma de fogo, utilizando um algoritmo de reconhecimento de padrões supervisionado.

### **4.1. Primeira etapa**

Para efeito deste trabalho, os levantamentos de campo foram acompanhados por Peritos Criminais lotados no Núcleo Regional de

Criminalística (NRC/CR) da Unidade Regional de Perícias e Identificação de Costa Rica/MS (URPI/MS) da Coordenadoria Geral de Perícias do MS (CGP).

#### 4.1.1. Armas de fogo utilizadas

Para a realização dos disparos foram utilizados dois tipos de armas de fogo:

- a. (01) um revólver, da marca Amadeo Rossi S.A de São Leopoldo do R.S., fabricação brasileira, calibre .38SPL (*Special*), com capacidade máxima de 05 (cinco) disparos;



Figura 14: Ilustra arma de fogo, revólver, utilizado nos testes. Foto: Autor

- b. (01) uma pistola, da marca IMBEL, modelo MD7, fabricação brasileira, calibre .40S&W (*Smith & Wesson*), carregador com capacidade máxima para 16 (dezesesseis) munições.



Figura 15: Demonstra arma de fogo, pistola, utilizado nos testes. Foto: Autor

#### 4.1.2. Munições

Para a realização dos disparos foram utilizadas as seguintes munições:

- a. Para o revólver: cartuchos de munição, próprios para arma de fogo de cano de alma raiada, intactos, constituídos por estojo e cápsula de espoletamento em liga metálica dourada, carregada com projétil em liga de chumbo nu, do tipo ogival, de calibre .38 SPL, apresentando na base as inscrições “38 SPL CBC”, sendo de origem nacional (Figura 16);



Figura 16: Demonstra uma das munições utilizadas nos ensaios com o revólver calibre .38SPL (*Special*) (a) e em detalhes a sua base (b).

- b. Para a pistola: cartuchos de munição, próprios para arma de fogo de cano de alma raiada, intactos, constituídos por estojo e cápsula de espoletamento em liga metálica dourada, carregadas com projétil encamisados, do tipo ponta oca, de calibre .40,

apresentando na base as inscrições “40 S&W CBC”, sendo de origem nacional (Figura 17).



Figura 17: Demonstra uma das munições utilizadas nos ensaios com a pistola calibre .40S&W (Smith & Wesson) (a) e em detalhes sua base (b).

#### 4.1.3. Procedimento para coleta

O procedimento de coleta seguiu, com adaptações, o POP (Procedimento Operacional Padrão) nº 1.4 – Balística Forense, publicado em SET/2013, pela SENASP (Secretária Nacional de Segurança Pública) que padroniza os procedimentos de coleta de resíduos de disparo de arma de fogo quando para análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e posterior confecção do Laudo Pericial de Resíduo de Disparo de Arma de Fogo. Os disparos com as armas de fogo, bem como toda a coleta, foram executados pelo autor do trabalho, nos estandes de tiro do Clube de Tiros do município de Costa Rica e nas dependências da Unidade Regional de Perícias e Identificação de Costa Rica pertencente à Coordenadoria Geral de Perícias da Secretaria de Justiça e Segurança Pública. As amostras foram devidamente armazenadas e enviadas para a Universidade Federal apenas para o procedimento de leitura.

A coleta seguiu os procedimentos estabelecidos nos subitens:

- 4.1. Dos cuidados com contaminação;
- 4.2 Dos cuidados com a preservação da superfície objeto de análise;
- 4.3. Da coleta, acondicionamento e envio;
- 4.4. Dos resíduos em pele humana;

#### 4.1.4. Coleta dos resíduos com fita adesiva e com *Stub* em fita carbono

De uma forma geral a remoção das possíveis partículas metálicas e não metálicas da(s) mão(s) do atirador partem do princípio de remoção mecânica dos corpúsculos através de tiras de fitas adesivas, ou no caso dos *stubs* em recortes diminutos de fita carbono fixadas na parte superior dos *stubs*. Desta forma a técnica de coleta resume-se em:

- a. transferência das partículas da(s) mão(s) do atirador para a superfície colante, aplicando-se nos polegares, indicadores, pregas interdigitais e palmas e dorso das mãos.

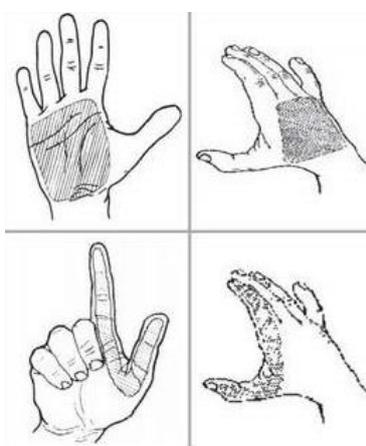


Figura 18: Regiões da mão onde foram coletadas as amostras nos voluntários. Fonte: <http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/4/3275-16840.html>.

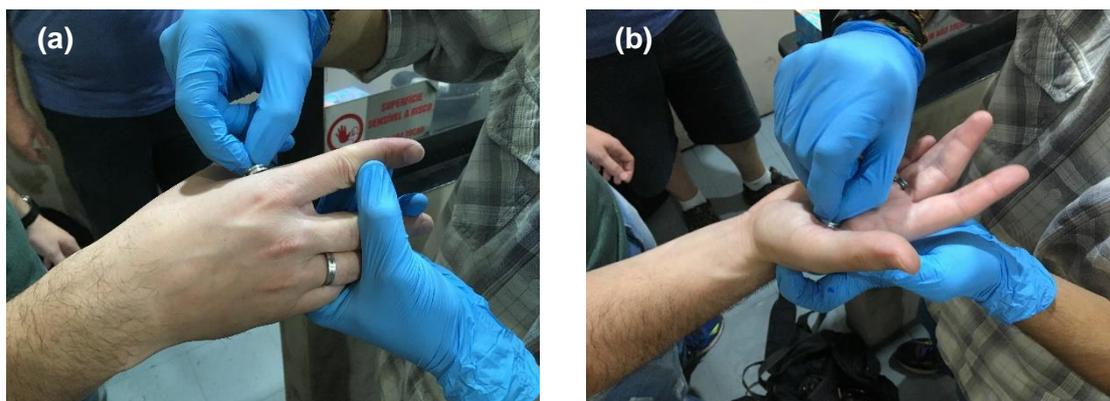


Figura 19: Ilustra metodologia utilizada na coleta das amostras. Procedimento realizado nas dependências do estande de tiro e seguindo o protocolo adotado pela perícia oficial da polícia federal, ou seja, com *Stub* e fita carbono após disparos com arma de fogo no dedo indicador (a) e na palma das mãos (b).

Importante observar que o procedimento ilustrado na Figura 19 é diuturnamente executado pelos peritos criminais que são devidamente treinados para a realização da coleta. Logo as amostras obtidas neste trabalho foram coletas pelo autor dentro do estande de tiro e/ou nas dependências da Unidade Regional de Criminalística de Costa Rica/MS.

#### **4.1.5. Medidas Laser Induced Breakdown Spectroscopy**

O equipamento de laser utilizado para obter os espectros LIBS foi um laser Nd:YAG Q-*switched* marca Quanta-Ray® (*Spectra Physics*) operando em um comprimento de onda de 1064 nm e um largura de pulso de 8 ns. O pulso do laser foi focado na amostra por uma lente com foco de 10 cm, perpendicular à superfície alvo da amostra, empregando uma energia que variou de 50 mJ (densidade da energia de  $\sim 500 \text{ GW/cm}^2$ ). O sistema foi sincronizado utilizando um gerador de delay comercial com precisão de ns. O delay entre o pulso laser e a aquisição foi de 500 ns, o que garantiu uma temperatura média de plasma de  $\sim 1 \text{ eV}$  (11600 K) e densidade de elétron de 7 e  $17 \text{ cm}^{-3}$  satisfazendo o critério mínimo de equilíbrio termodinâmico local (Cristoforetti et al., 2010)<sup>[21]</sup>. As medidas LIBS foram realizadas no Laboratório de Óptica e Fotônica do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

#### **4.2. Segunda Etapa**

A segunda etapa consiste na análise espectral dos resultados ópticos obtidos. Registra-se que os espectros foram obtidos a partir da aplicação da média de 1 pulso de laser em 20 locais diferentes de cada amostra, sobre a superfície da fita afixada no *stub*, para assegurar uma amostragem eficiente na detecção de resíduos de disparo. Foi utilizado apenas 1 pulso de laser pois estávamos interessados em detectar o particulado que estava presente na superfície da fita. Dessa forma, não foi utilizado um pulso inicial de limpeza da

superfície e nem a média de vários pulsos em um mesmo local, comumente utilizado em análises LIBS.

Todos os resultados obtidos, sendo eles MEV e LIBS UV, são compostos basicamente por uma matriz de dados, relacionando o comprimento de onda a uma intensidade. Dessa maneira, utilizando esses valores espectrais, foi feita uma análise comparativa quantitativa/qualitativa para elementos específicos e análise multivariada para diferenciação.

#### **4.2.1. Análise Comparativa**

Regiões específicas dos espectros serão verificados com o objetivo de identificar qual é o fenômeno por trás da transição observada. Para o LIBS, o processo de identificação das transições será feito com base na comparação das transições de interesse com as que estão catalogadas no site do NIST Database<sup>[22]</sup>.

#### **4.2.2. Análise Multivariada para Diferenciação**

Os espectros ópticos obtidos serão utilizados na tentativa de identificar características que possibilite diferenciar amostras com ou sem resíduos GSR utilizando-se da Análise das Componentes Principais (PCA), que avalia o potencial de diferenciação das amostras, aliada a métodos supervisionados de reconhecimento de padrões, para a obtenção de uma rotina que distinga as amostras com ou sem resíduos de GSR, através do seu relativo espectro óptico.

Para o treinamento dos Métodos Supervisionados de Reconhecimento de Padrões, uma rotina foi utilizada, na qual os dados ópticos foram ordenados em forma de tabela, da seguinte maneira: as linhas correspondem as observações, no caso os atiradores, as colunas correspondem as variáveis, que são os comprimentos de onda. Cada célula de cada linha terá armazenado

o valor da intensidade óptica, absorvida ou emitida, correspondente ao comprimento de onda incidente. Sempre a última célula de cada linha, ou seja, a última coluna no geral, deve conter a classificação que se deseja “nomear” para aqueles dados de intensidade óptica armazenada nas linhas anteriores.

Depois de informada a tabela com os dados de intensidade óptica, serão treinados dezoito tipos de classificadores, sendo seis classificadores do tipo *k-nearest neighbor (kNN)*, seis classificadores do tipo *support vector machine (SVM)*, e seis classificadores do tipo *ensemble classifiers (EC)* para verificar qual possui a melhor performance através da observação do valor de sua precisão.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 Medidas LIBS do material controle**

Para conhecimento dos elementos químicos esperados na técnica LIBS, foram realizadas medidas LIBS em partes da munição e dos objetos de coleta para obtenção de gráficos de referência, a saber: estojo, projétil encamisado, propelente aderido em fita adesiva dupla face, fita carbono e fita adesiva dupla face pura.

A Figura 20 mostra a região externa de um estojo de cartucho de munição percutido e deflagrado utilizado durante a coleta. Na região externa do estojo do cartucho de munição foram realizadas as medidas LIBS, em 20 pontos diferentes, e observou-se as linhas características para os elementos Cu e Zn [Figura 20(b)].

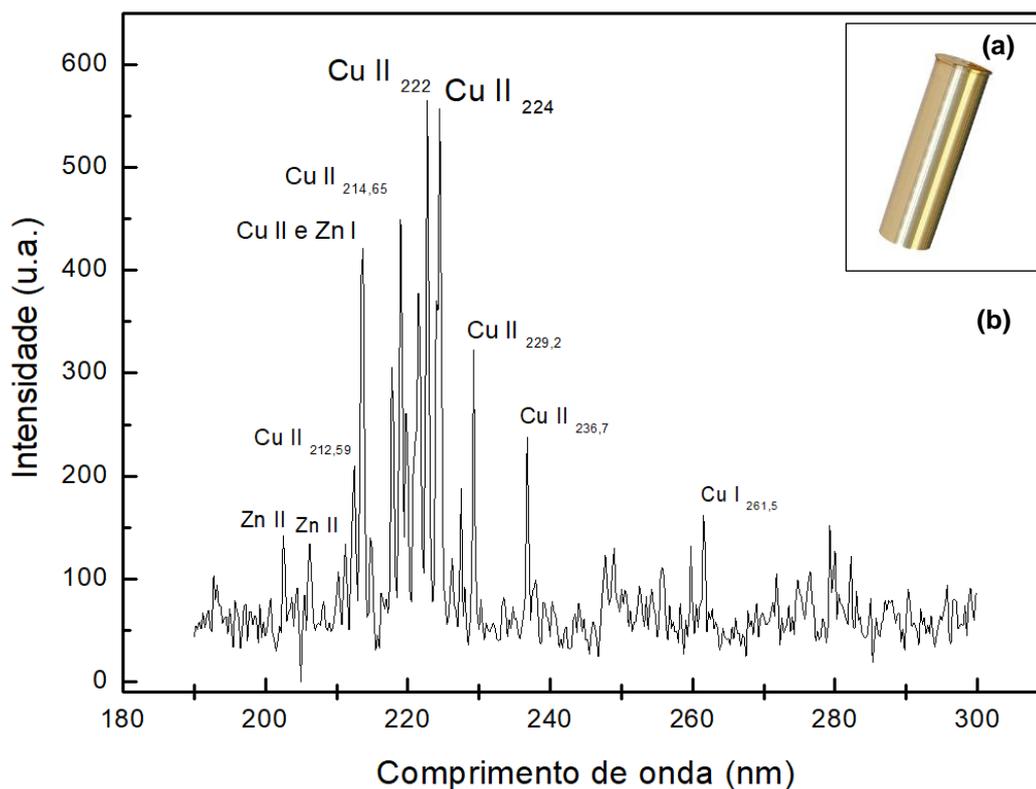


Figura 20: Região externa de um estojo de cartucho de munição de calibre .40 S&W da marca CBC percutido e deflagrado (a) e seu respectivo gráfico padrão (b).

A Figura 21 mostra um projétil de arma de fogo encamisado de calibre .40S&W<sup>1</sup>. Os exames se concentram na base do projétil, região sem proteção da camisa, e observou-se as linhas de Pb e Sb, que são características da sua composição [Figura 21(b)].

<sup>1</sup> - A remoção do projétil se deu com auxílio de um martelo de inércia. Que é o equipamento utilizado para remoção dos projéteis de arma de fogo sem causar danos ao material.

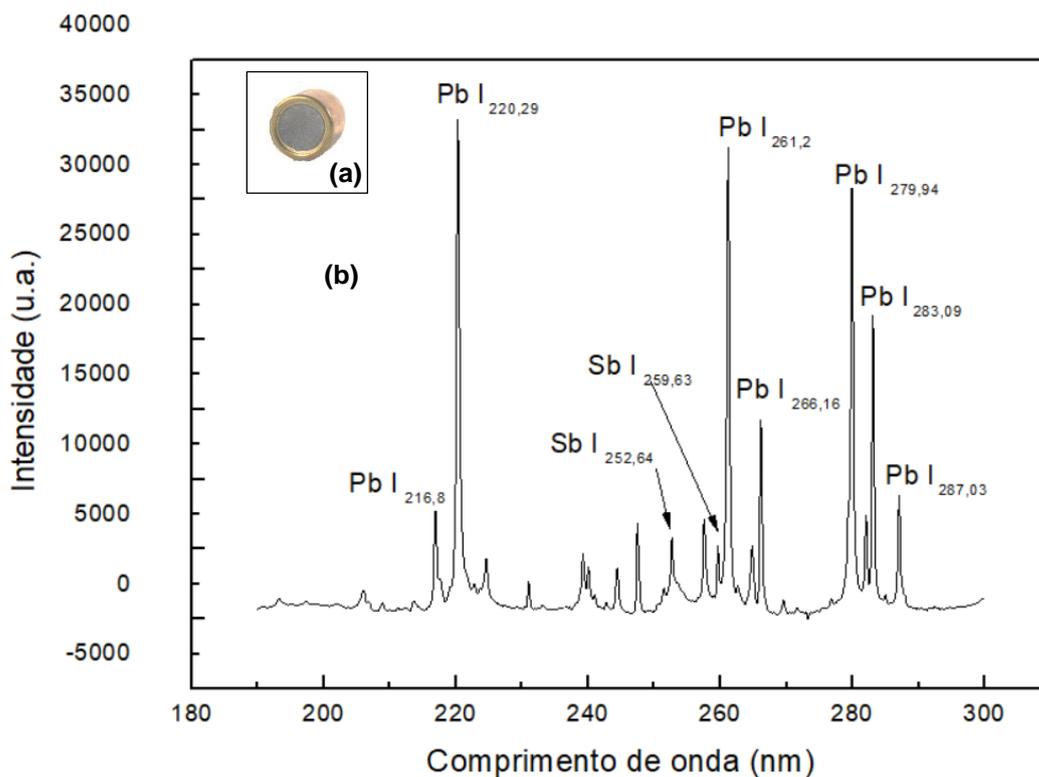


Figura 21: Projétil encamisado da munição de pistola calibre .40 S&W da marca CBC (exames na região sem encamisamento - base) (a) e seu respectivo gráfico padrão (b).

A Figura 22 ilustra o propelente afixado à superfície de um pedaço de fita adesiva da marca Vonder de cor verde. Adotou-se este procedimento para facilitar as leituras do propelente no equipamento LIBS bem como aproximar-se do protocolo de coleta nas mãos de um suspeito. Ao conjunto fita dupla face e propelente foram observadas linhas de C, P, Fe, Si, Pb e Mg [Figura 22(b)].

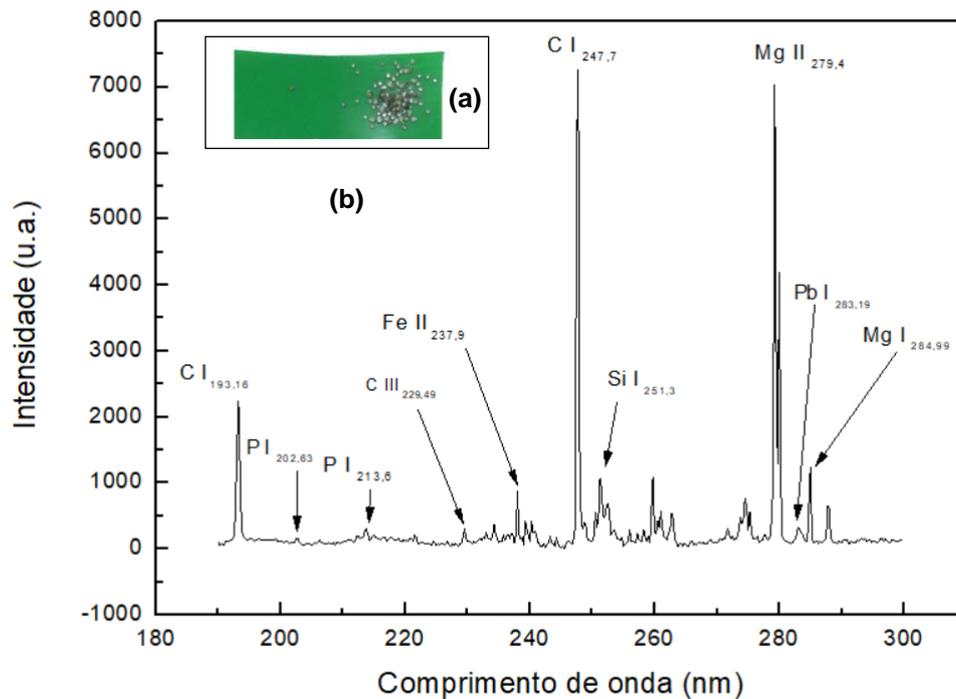


Figura 22: Propelente de munição de revólver calibre .38 SPL da marca CBC aderida em fita adesiva dupla face da marca Vonder de cor verde (a) e seu respectivo gráfico padrão (b).

Nas fitas carbono [Figura 23] e dupla face [Figura 24] registrou-se a composição esperada do elemento carbono conforme registram seus espectros óticos.

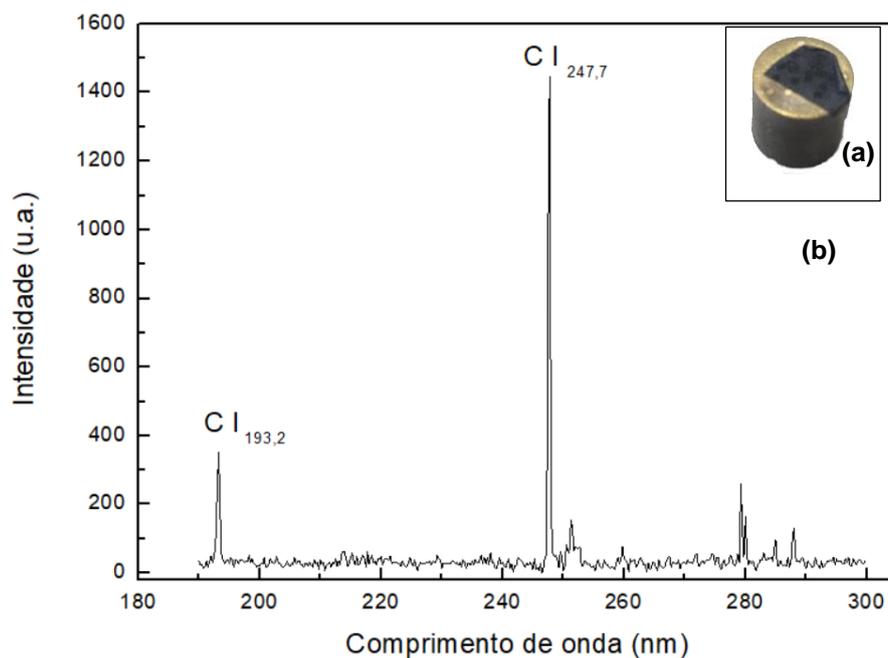


Figura 23: Fita carbono aderida em *stub* metálico (a) e seu respectivo gráfico padrão (b).

A Figura 24 demonstra o rolo de fita adesiva dupla face da marca Vonder de cor verde utilizado nos ensaios bem como o gráfico padrão obtido Figura 24(b).

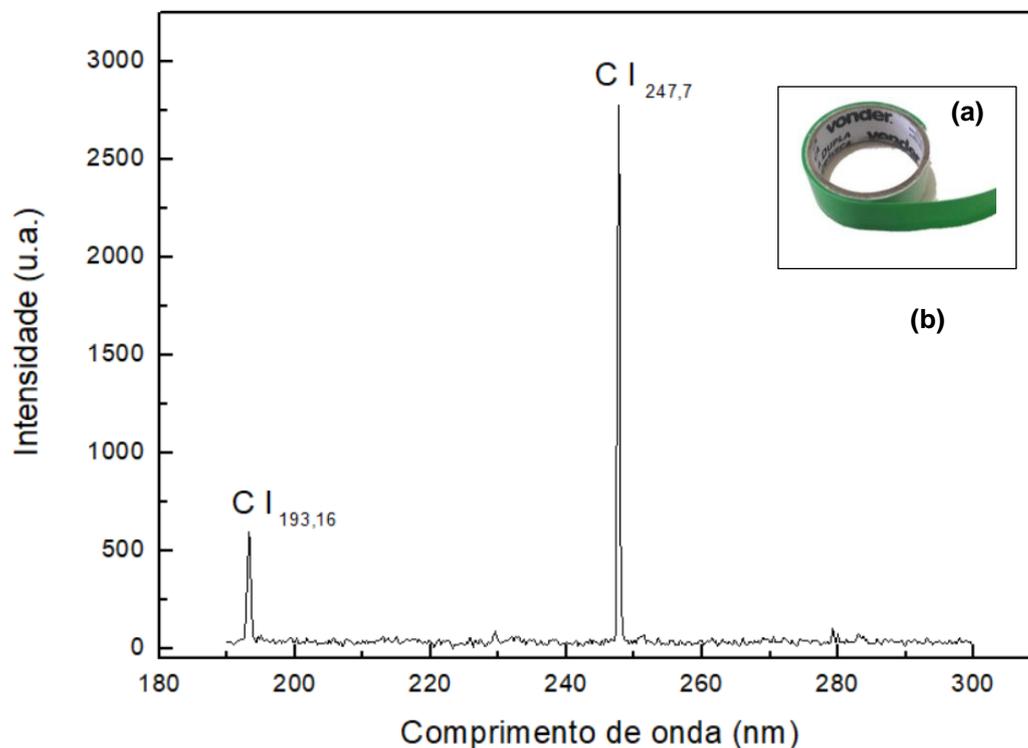


Figura 24: Fita adesiva dupla face da marca Vonder de cor verde (a) e seu respectivo gráfico padrão (b).

Dessa maneira os elementos constatados e descritos nos materiais controle são relevantes para a identificação das amostras sendo esperados durante os resultados.

## 5.2. Resultados com MEV

### 5.2.1. Revólver calibre .38SPL com munição em chumbo nu

A técnica de análise utilizada para determinar a micromorfologia e a composição química dos resíduos foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV - JEOL JSM-6610LV), acoplada com sistema de análise de raios-X por espectrometria de energia dispersiva (EDS) da UNESP de Araraquara/SP. Ao equipamento foram submetidas as amostras oriundas dos disparos realizados com o revólver de calibre .38SPL onde se obteve partículas com morfologia esferoidal e presença de chumbo, bário e antimônio, que são geradas devido ao processo de fusão em altas temperaturas, compatíveis com a literatura (Revista Perícia Federal, 2010) [23],[24].

Ademais observa-se os mapas de distribuição elementar da partícula com formato esferoidal e composição característica (Pb, Ba e Sb) (Figura 26).

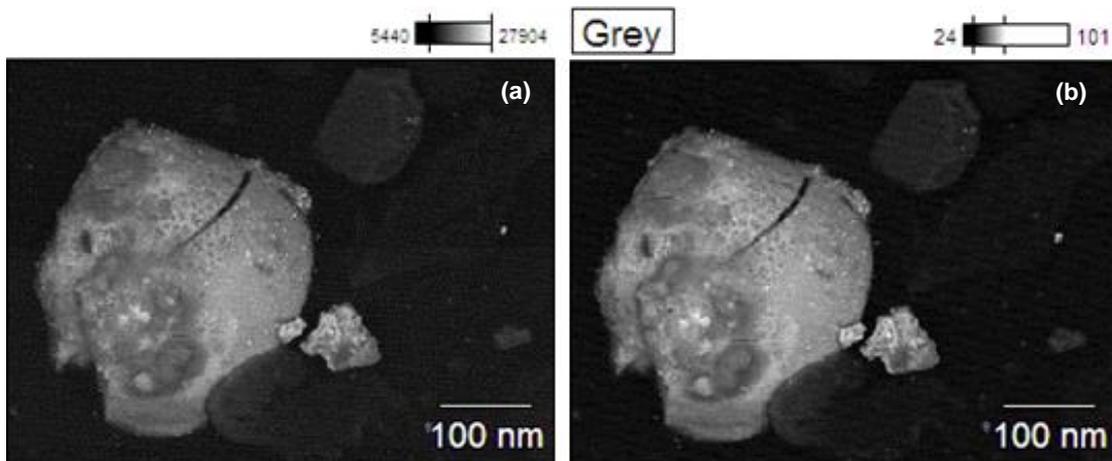


Figura 25 – Imagens da morfologia da partícula de GSR (a) e (b). Ambas por meio de MEV – JEOL, modelo JSM-6610LV – com espectrômetro por energia dispersiva de raios-X (EDS) com tensão de 12 Kv sobre a amostra.

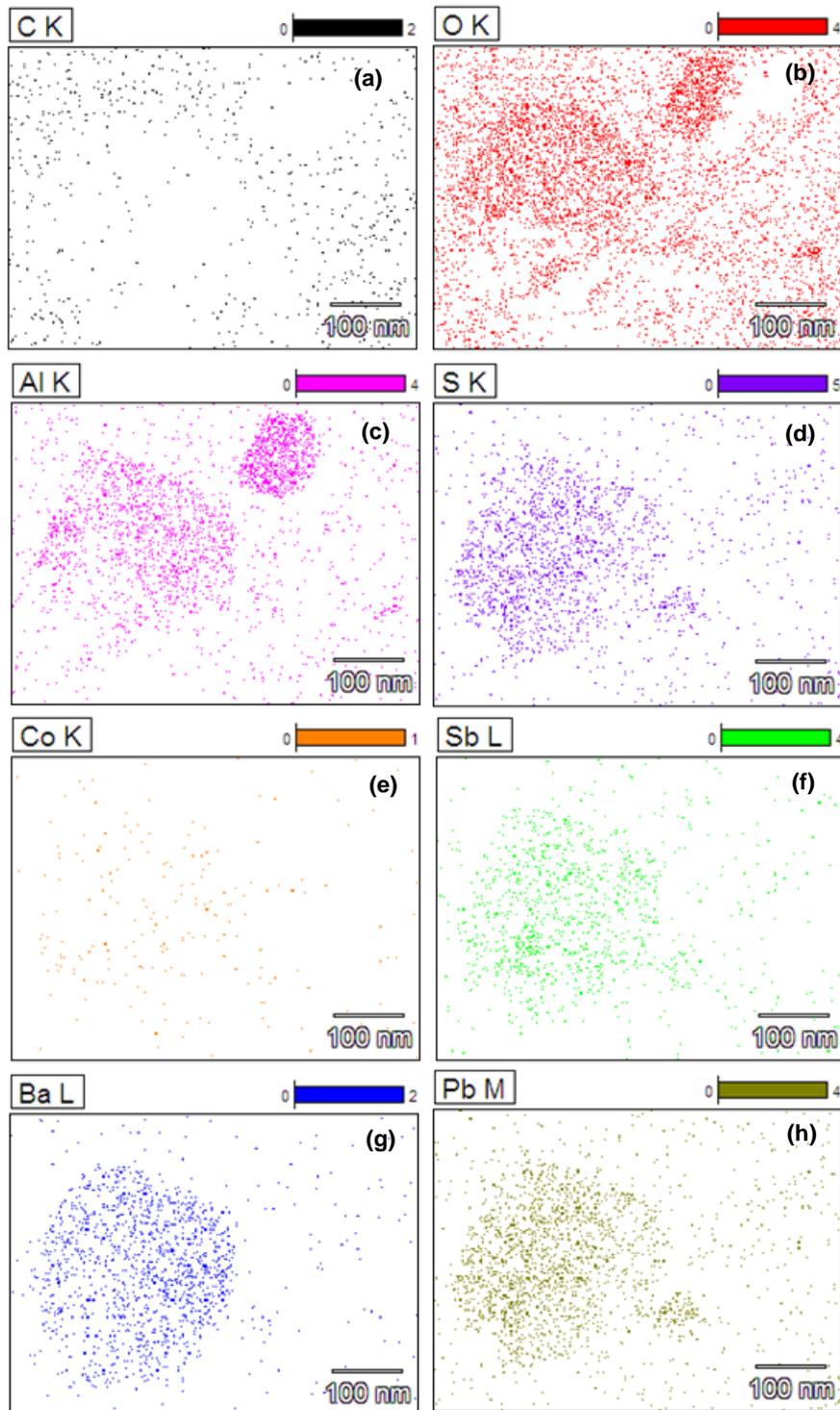


Figura 26: Mapa da distribuição elemental relativa à concentração de (a) carbono, (b) oxigênio, (c) alumínio, (d) enxofre, (e) cobalto, (f) antimônio, (g) bário e (h) chumbo.

### 5.3. Resultados com LIBS

Os dados foram adquiridos utilizando o sistema LIBS da UFMS. Dessa forma, passamos os espectros em uma rotina para eliminar o *offset* e *background* antes das análises. Isso facilita a visualização das transições e minimiza a interferência de flutuações eletrônicas do sistema experimental.

Após isso, os espectros foram submetidos a um processo de normalização (*standard normal variate*) para manter a soma de todos os pixels igual a um e o desvio padrão nulo (Allegretta et al., 2020)<sup>[14]</sup>. Esse processo foi aplicado a todos os pixels seguindo a fórmula da equação 1.

$$x'_i = \frac{x_i - \bar{x}}{std} \quad (1)$$

Onde  $x_i$  é o pixel,  $x'_i$  é o novo valor do pixel,  $\bar{x}$  é o valor médio do espectro e “*std*” é o desvio padrão do espectro.

Esse processo normaliza os espectros, minimiza a contribuição do background para variância total do sistema e diminui distorções devido as diferenças de intensidade de transição dos elementos. Dessa forma, mesmo transições de baixa intensidade teriam uma variância amplificada em relação as amostras, aumentando a sensibilidade na separação. O processo de normalização foi realizado antes da aplicação dos algoritmos de treinamento e diferenciação multivariado.

### 5.3.1. Revólver calibre .38SPL com munição em chumbo nu

A Figura 27 mostra os espectros obtidos para a coleta no revólver. Foram realizados os procedimentos de coleta dos resíduos para 0, 1 e 2 tiros.

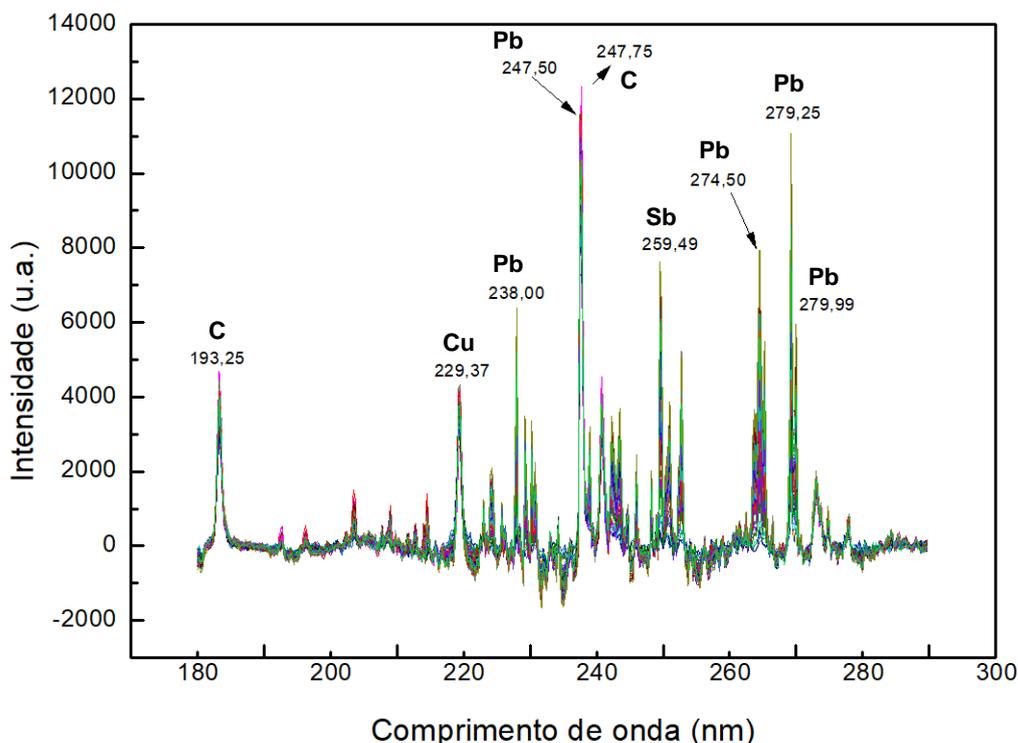


Figura 27: Espectros brutos e sem média com Offset e Background removidos apresentando todas as linhas registradas na amostragem. Amostra coletada para tiros de revólver para 0,1 e 2 tiros.

Na Figura 27 é possível identificar as transições e os respectivos elementos principais: 193,25 nm (C); 229,37 nm (Cu); 238,00 nm; 247,50 nm (Pb); 247,75 nm (C); 259,49 nm (Sb) 274,50 nm e 279,25 nm e 279,99 nm (Pb). Podemos notar que as transições de interesse sofrem possíveis interferências devido as transições de outros elementos. Um processo possível seria efetuar a deconvolução e correção da transição desejada (Driggers et al., 2020)<sup>[25]</sup>. No entanto, esse processo é muito trabalhoso, exige alta resolução espectral e não é adequado para trabalhar com interferências múltiplas, retornando resultados insatisfatórios diversas vezes. Dessa forma, para agregar as informações de

todo o espectro, foi utilizado a análise multivariada com algoritmos de aprendizado de máquina, que trabalham com a assinatura ou “impressão digital” que cada espectro carrega.

Para facilitar a caracterização e a identificação das transições foram tabeladas as linhas mais relevantes de acordo com os bancos de dados do NIST. As Tabelas de 1 a 5 registram as linhas medidas pelo equipamento LIBS/UFMS quando da leitura dos materiais controle ( $\lambda_{\text{Medido}}$ ) e o valor de referência colhido nos bancos de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia<sup>[22]</sup> (*National Institute of Standards and Technology – NIST database*) NIST [LIBS Database e Espectro Atômico Database ( $\lambda_{\text{Real}}$ )], bem como o elemento químico característico daquela transição.

$\lambda_{\text{Medido}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Real}}$ (nm)	Diferença <sub>(nm)</sub>	Elemento
216,80	216,97	0,17	<b>Pb I</b>
220,29	220,37	0,08	
240,00	240,18	0,18	
244,35	244,62	0,27	
247,49	247,63	0,14	
257,56	257,73	0,17	
261,20	261,43	0,23	
266,16	266,34	0,18	
279,94	280,19	0,25	
282,05	282,34	0,29	
283,09	283,34	0,25	
287,03	287,34	0,31	

Tabela 1 - Tabela para dados colhidos do elemento Chumbo ( $\lambda_{\text{Real}}$  - Bancos de dados do NIST).

$\lambda_{\text{Medido}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Real}}$ (nm)	Diferença <sub>(nm)</sub>	Elemento
217,57	217,62	0,05	<b>Sb I</b>
231,00	231,17	0,17	
252,64	252,88	0,24	
259,63	259,83	0,20	
287,88	287,79	-0,09	

Tabela 2 - Tabela para dados colhidos do elemento Antimônio ( $\lambda_{\text{Real}}$  - Bancos de dados do NIST).

$\lambda_{\text{Medido}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{Real}} \text{ (nm)}$	Diferença <sub>(nm)</sub>	Elemento
202,50	202,52	0,02	Zn II
206,25	206,27	0,02	
213,74	213,87	0,13	Zn I

Tabela 3 - Tabela para dados colhidos do elemento Zinco ( $\lambda_{\text{Real}}$  - Banco de dados do NIST).

$\lambda_{\text{Medido}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{Real}} \text{ (nm)}$	Diferença <sub>(nm)</sub>	Elemento
193,16	193,10	-0,06	C I
247,70	247,60	-0,10	

Tabela 4 - Tabela para dados colhidos do elemento Carbono ( $\lambda_{\text{Real}}$  - Bancos de dados do NIST).

$\lambda_{\text{Medido}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{Real}} \text{ (nm)}$	Diferença <sub>(nm)</sub>	Elemento
212,59	212,48	-0,11	Cu II
214,65	214,93	0,28	
222,00	221,80	-0,20	
224,00	224,30	0,30	
229,20	229,45	0,25	
261,50	261,85	0,35	Cu I

Tabela 5 - Tabela para dados colhidos do elemento Cobre ( $\lambda_{\text{Real}}$  - Bancos de dados do NIST).

Após isso, os espectros foram normalizados e processados na análise PCA para redução de dimensionalidade. Com os dados das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2), foi montado o gráfico de *scores* (Figura 28) na tentativa de identificação de clusterização entre as 3 classes distintas (0 tiro; 1 tiro e 2 tiros).

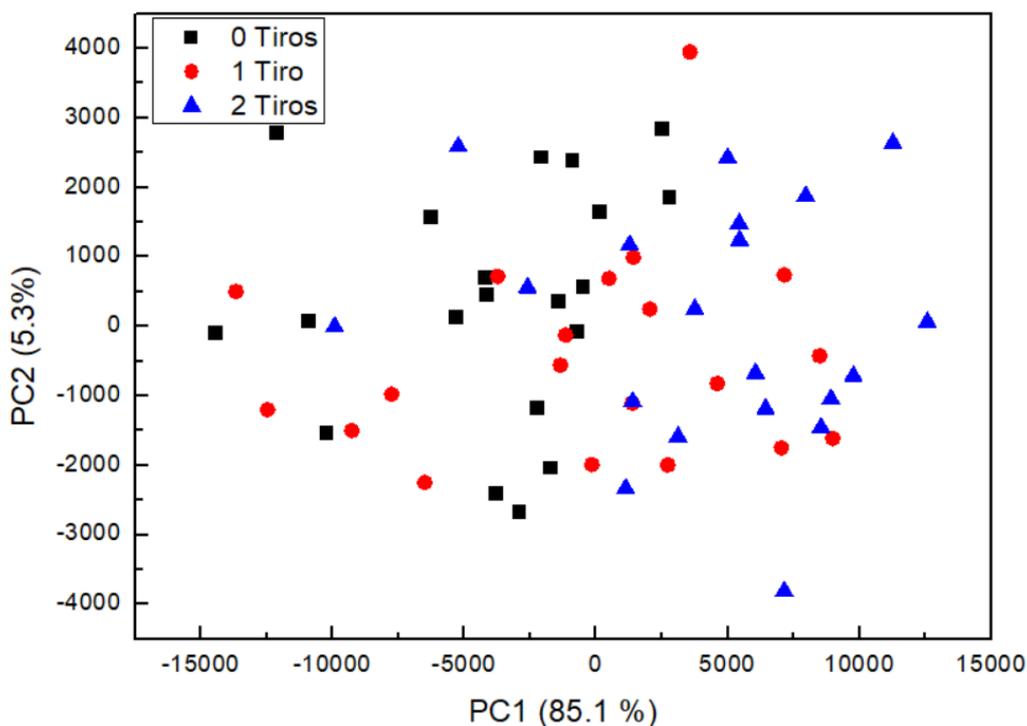


Figura 28: *Score plot* para o revólver. Identificação de clusterização para 3 classes: “0 tiro”; “1 tiro”; e “2 tiros”.

Analisando o gráfico da Figura 28, vemos claramente uma tendência de clusterização entre as amostras para “0 tiro” e “2 tiros”. As amostras para “1 tiro” tiveram uma clusterização parcial; ora aglomerando com os clusters “0 tiro” e “2 tiros”.

Esse é um resultado interessante, mostrando as classes “0 tiro” que, teoricamente, não contém nenhuma quantidade de resíduo oriundo dos disparos, formam um cluster próprio. As amostras com grande quantidade de resíduos “2 tiros”, também formam um cluster próprio. No entanto, as amostras “1 tiro” se aglomeram em regiões correspondentes ao cluster de “0” e “2 tiros”.

Este fato pode evidenciar uma distribuição irregular do resíduo dos disparos na fita devido à realização de apenas 1 disparo de laser. Nesse caso, podemos atribuir uma dificuldade em distinguir entre 0 e 1 disparo ou 1 e 2 disparos. No entanto, é bem claro e evidente a separação entre 0 e 2 disparos.

Isto pode ser utilizado para aprimorar o protocolo de medida e indicar a utilização de médias para refinar o procedimento. No entanto, para aumentar a quantidade de pontos no treinamento e melhorar o desempenho do classificador, trabalhamos com cada espectro separado e sem média. Para efetuar um possível diagnóstico, seria mais confiável realizar várias medidas LIBS em uma fita e tentar identificar cada espectro como “atirador” ou “não atirador” e observar a frequência dessa classificação para se chegar a um veredicto. Trabalhar com médias pode induzir a erros experimentais devido a presença de “outliers”, que são pontos distante da média dos dados. Um espectro muito fora do padrão poderia interferir na média de maneira relevante e enviesar o resultado final.

O gráfico da Figura 29 indica quais comprimentos de onda foram mais relevantes para a variabilidade entre as amostras da Figura 27. Essa imagem indica os pesos que foram utilizados na transformação dos dados para redução de dimensionalidade (gráfico de *loadings*).

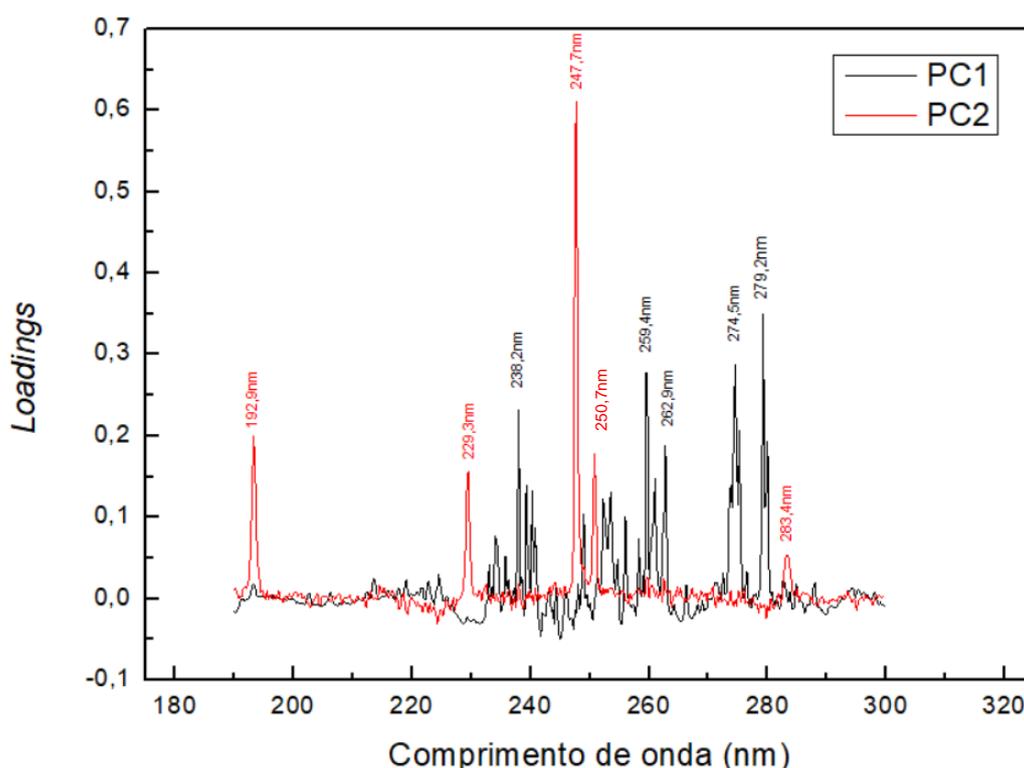


Figura 29: *Loading* da PC1 e PC2 para disparos de pistola

A Figura 29 indica que as transições (238,2 nm [Fe<sub>II</sub>]; 259,4 nm [Sb<sub>I</sub>]; 262,9 nm [Fe<sub>II</sub>]; 274,5 nm [Fe<sub>II</sub>] e 279,25 nm [Fe<sub>II</sub>]) foram relevantes para PC1 e as transições (192,9 nm [C]; 229,3 nm [Cu<sub>II</sub>]; 247,7 nm [C]; 250,75 nm [Fe<sub>II</sub>] e 283,4 nm [Pb<sub>I</sub>]) foram importantes para PC2. Ressaltamos aqui que as transições indicadas sofrem interferência de outras transições em sua grande maioria. O que queremos destacar aqui é a possível influência desses elementos chaves nessas regiões para o modelo multivariado. As transições no “loading” da PC2 indicam que diferenças menores foram responsáveis pela separação, não se descarta aqui uma possível contaminação decorrente da presença dos elementos zinco e cobre (presentes no *stub* e nos resíduos de disparo).

A variância total carregada por cada PC está indicada no gráfico da Figura 30, indicando que após 5 PCS a variância atinge patamares baixos, ou seja, as PCs acima desse limite não carregam muita informação sobre a variância do sistema. No entanto, as PCs com variância baixa ainda podem contribuir com o treinamento do modelo. Isso indica que o modelo de separação deverá ser otimizado com pelo menos 5 PCS, correndo o risco de *underfitting* para uma quantidade menor de variáveis e de *overfitting* para um número muito exagerado de PCs. Para evitar esse tipo de problema e otimizar o treinamento do classificador, o sistema sempre é validado.

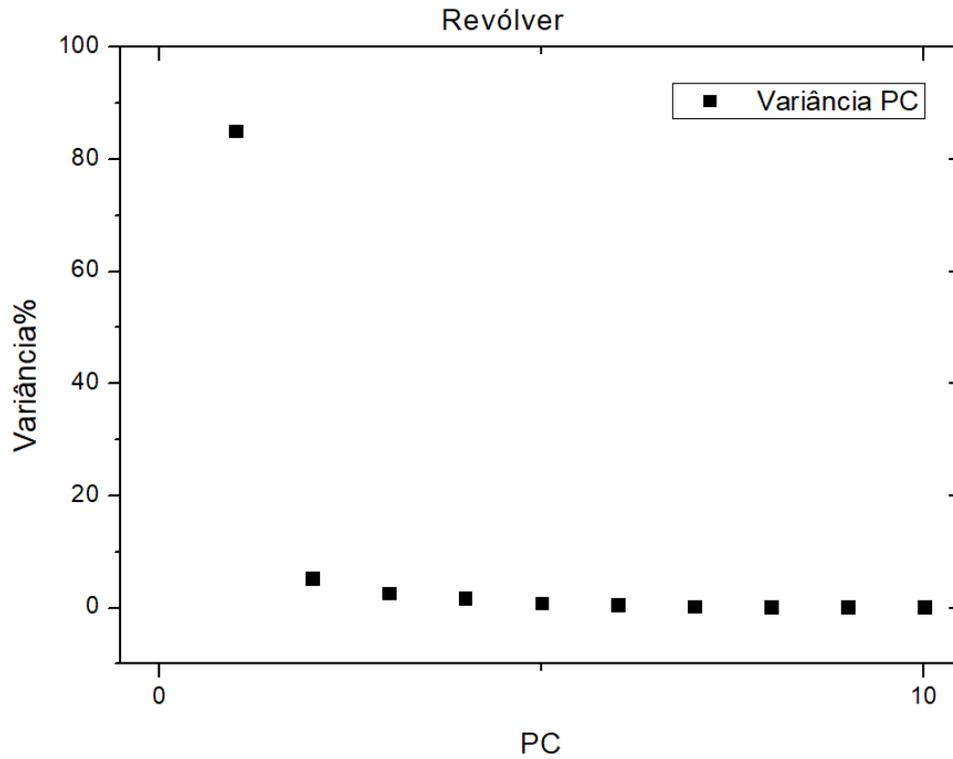


Figura 30: Variância agregada em cada PC.

### 5.3.2. Pistola calibre .40S&W com munição encamisada

A Figura 31 mostra os espectros LIBS obtidos para a coleta na pistola. Foram realizados os procedimentos de coleta dos resíduos para 0, 1 e 2 tiros.

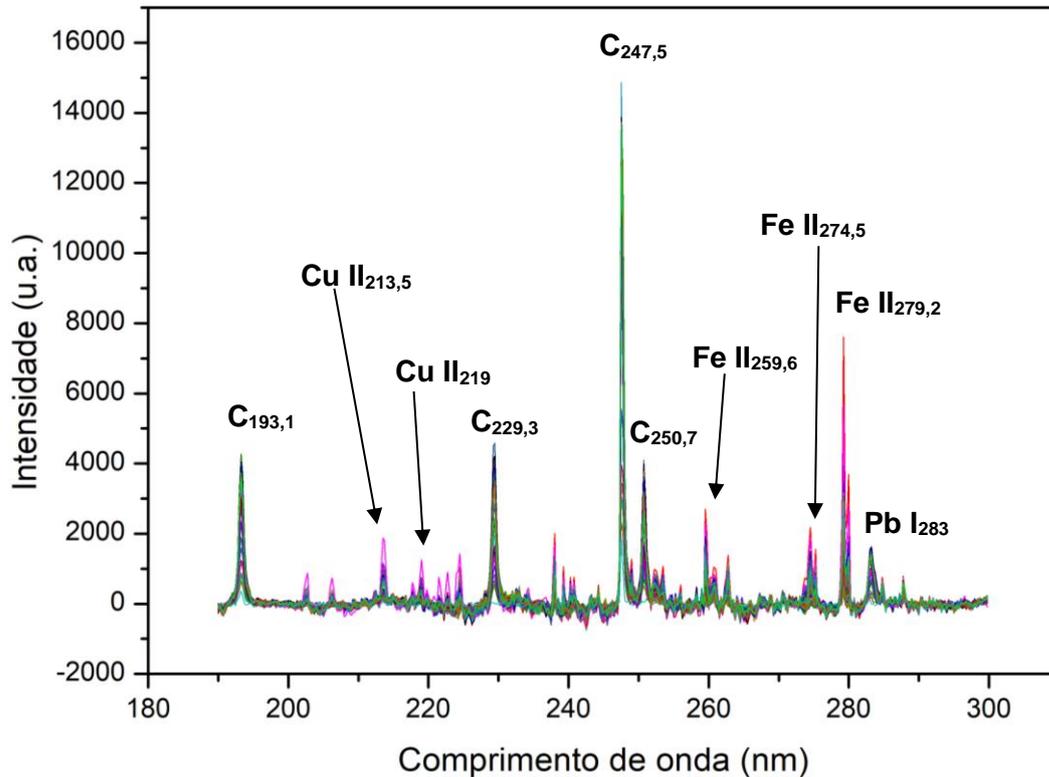


Figura 31: Espectros sem offset e background. Amostras coletadas para tiros de pistola para 0, 1 e 2 tiros.

Na Figura 31, é possível identificar as transições e os respectivos elementos [193,1 nm (C); 213,5 nm (Cu<sub>II</sub>); 219 nm (Cu<sub>II</sub>); 229,3 nm (C); 247,5 nm (C); 250,7 nm (C); 259,6 nm (Fe<sub>II</sub>); 274,5 nm (Fe<sub>II</sub>) e 283 nm (Pb<sub>I</sub>)]. Após isso, os espectros foram normalizados e processados na análise PCA para redução de dimensionalidade. Com os dados das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2), foi montado o gráfico de *scores* (Figura 32) na tentativa de identificação de clusterização entre as 3 classes distintas (0 tiro; 1 tiro e 2 tiros).

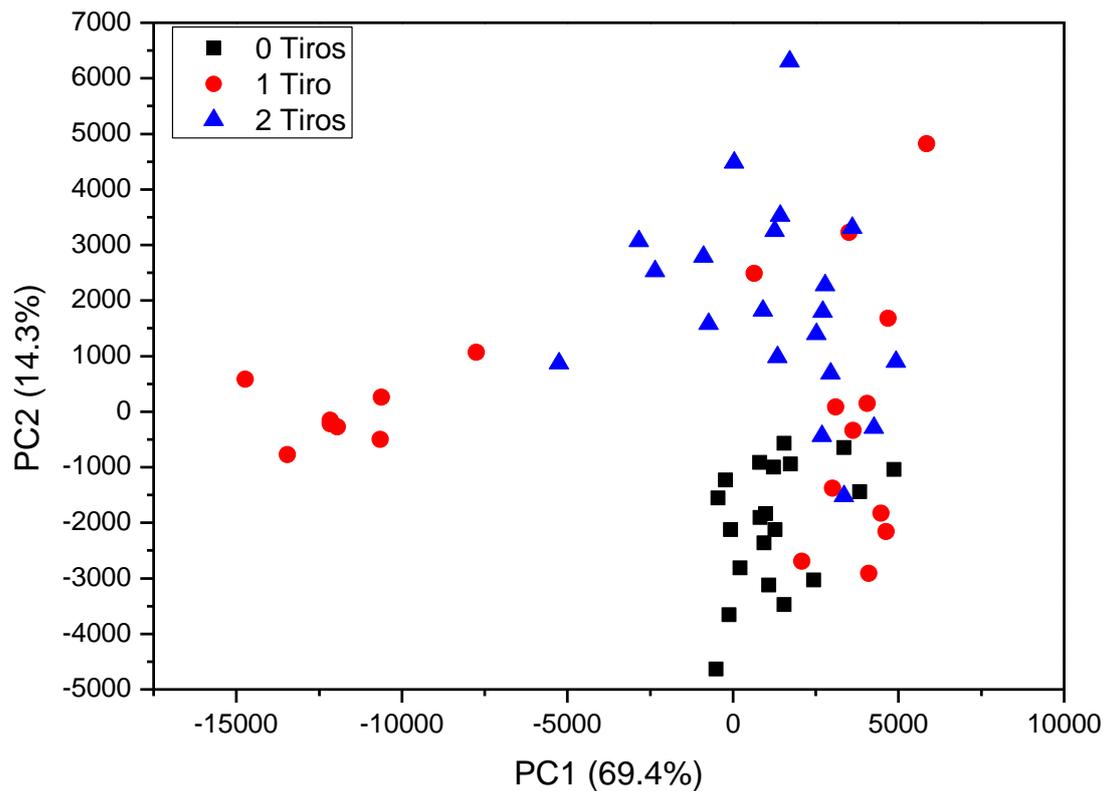


Figura 32: *Score plot* para a pistola. Identificação de clusterização para 3 classes: “0 tiro”; “1 tiro”; e “2 tiros”.

Analisando o gráfico da Figura 32, vemos a tendência de clusterização entre as amostras para “0 tiro” e “2 tiros”, semelhante a observada para os ensaios com o revólver. As amostras para “1 tiro” tiveram uma clusterização parcial melhor que para o revólver; ora aglomerando com os clusters “0 tiro” e “2 tiros” e ora clusterizando em um local próprio. Esse fato pode ser utilizado para aprimorar o protocolo de medida e indicar a utilização de médias para refinar o procedimento.

O gráfico da Figura 33 indica quais comprimentos de onda foram mais relevantes para a separação das amostras da Figura 31. Essa imagem indica os pesos que foram utilizados na linearização dos dados para redução de dimensionalidade (gráfico de *loadings*).

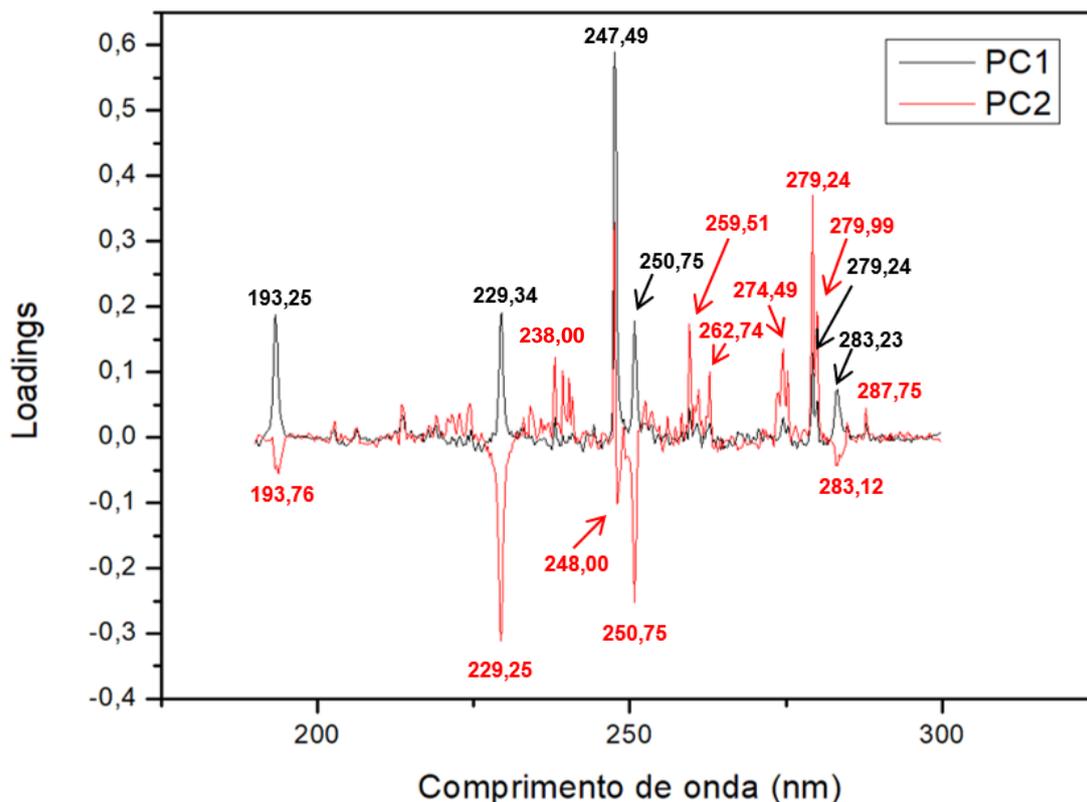


Figura 33: *Loading* da PC1 e PC2 para disparos de pistola

A Figura 33 indica que as transições (193,25 nm [C]; 229,34 nm [C]; 247,49 nm [C]; 250,75 nm [C]; 279,24 nm [Fe<sub>II</sub>] e 283,23 nm [Pb<sub>I</sub>]) foram relevantes para PC1 e as transições (193,76 nm [C]; 229,25 nm [C]; 238,00 nm [Fe<sub>II</sub>]; 247,49 nm [C]; 248,00 nm [Fe<sub>II</sub>]; 250,75 nm [C]; 259,51 nm [Cu<sub>I</sub>]; 262,74 nm [Fe<sub>II</sub>]; 274,49 nm [Fe<sub>II</sub>]; 279,24 nm [Fe<sub>II</sub>]; 279,99 nm [Fe<sub>II</sub>]; 283,12 nm [Fe<sub>II</sub>] e 287,75 nm [Fe<sub>II</sub> ou Cu<sub>I</sub>]) foram importantes para PC2. As transições em PC2 indicam que diferenças menores foram responsáveis pela variância.

Nota-se a relevância do elemento ferro nas transições o que poderia ser explicado pelo efeito de alteração da dinâmica de evolução do plasma devido a mudança na composição da fita, alterando temperatura e densidade de elétrons, o que poderia interferir indiretamente em outras linhas, como Fe e Cu.

A variância total carregada por cada PC está indicada no gráfico da Figura 34, indicando que após 4 PCS a variância atinge patamares baixos. Isso

indica que o modelo de separação deverá usar, pelo menos 4 ou 5 PCS para realizar a separação entre as amostras.

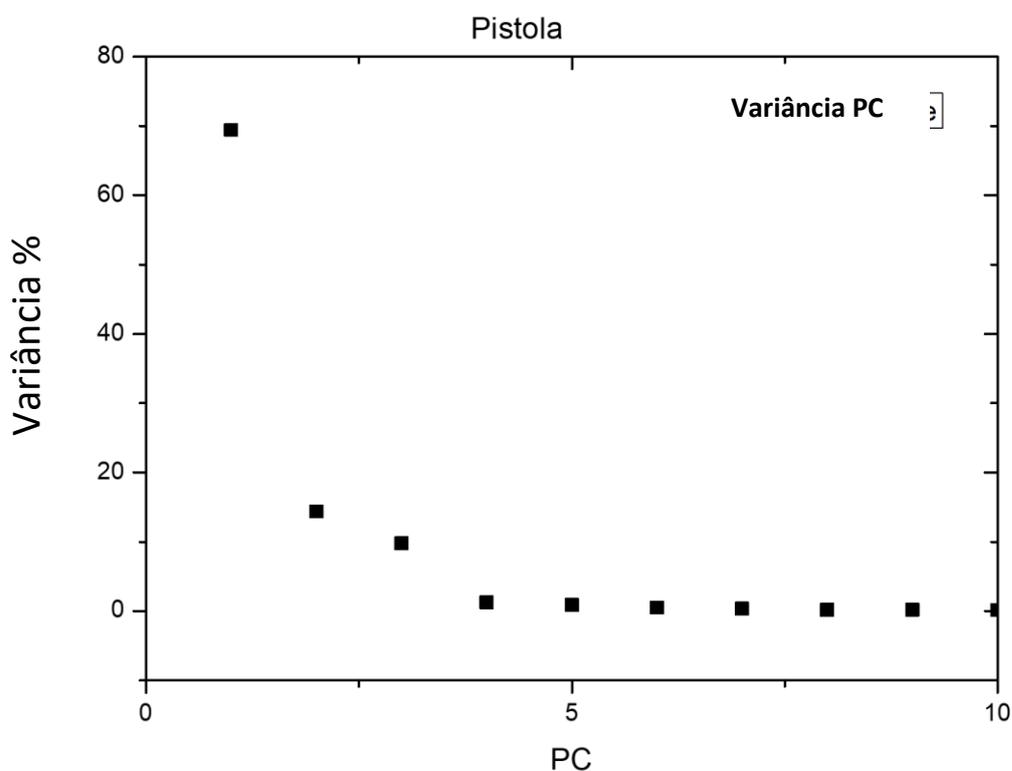


Figura 34: Variância agregada em cada PC.

### 5.3.3. Modelo de separação

Para o treinamento e validação das amostras, utilizamos 5 tipos de treinamentos em configurações distintas, totalizando 18 modelos de classificação. A validação foi feita na forma de “*leave-one-out cross validation*”, na qual uma amostra é excluída do processo de treinamento para ser utilizada na validação. O processo é repetido de forma que todas as amostras sejam validadas. Os acertos e erros são registrados em uma matriz de confusão e uma acurácia global é registrada.

Primeiramente analisamos as 3 classes (0, 1 e 2 tiros) de forma conjunta através das amostras para treinamento e validação. Variamos o número de PCs no modelo de 1 até 41 em intervalos de 2 a 2 para verificar o ponto mais otimizado. Fizemos num intervalo de 2 PCs visto que o programa demorava

muito para processar (~ 3 minutos por treinamento e validação). O melhor resultado para pistola foi obtido para o classificador “*Subspace Discriminant EC*” com 23 PC’s e o melhor resultado para o revólver foi obtido para o classificador “*fine KNN*” com 7 PCS. A acurácia obtida foi de 85% e 88,3% respectivamente.

As tabelas em anexo (Anexo 01) mostram a relação entre os métodos de classificação e suas respectivas acurácias obtidas em função dos números de variáveis (PC) durante os levantamentos pré-estabelecidos *Support Vector Machine* (SVM), *k-nearest neighbor* (k-NN) e *Ensemble Classifiers* (EC).

O resultado global com acurácia 88,3% para a identificação entre as 3 classes é muito importante pois mostra o poder de diferenciar os disparos, principalmente entre 0 e 2 disparos. Contudo para a obtenção de um resultado aprimorado realizamos a análise em classes 2 a 2. Ou seja, a combinação binária de classes “0 tiro” e “algum tiro”. O intuito foi melhorar a acurácia do resultado e montar um protocolo que apenas identifica se a pessoa atirou ou não, sem responder em relação a quantidade de tiros.

#### **5.3.4. Resultados LIBS Classes 2 a 2**

Para obtenção de resultados mais precisos e eficientes procedemos às análises para classes binárias 2 a 2, ou seja, comparamos os dados entre “0 tiro” e “1 tiro” e entre as amostras das classes distintas “0 tiro” e “2 tiros”. Utilizando-se 03 (três) PC’s (PC1, PC2 e PC3). Foram montados os gráficos de *scores* (Figura 35 até Figura 38) na tentativa de identificação de clusterização entre as classes distintas “0 tiro” e “1 tiro” e entre “0 tiro” e “2 tiros” nas amostras do revólver e da pistola.

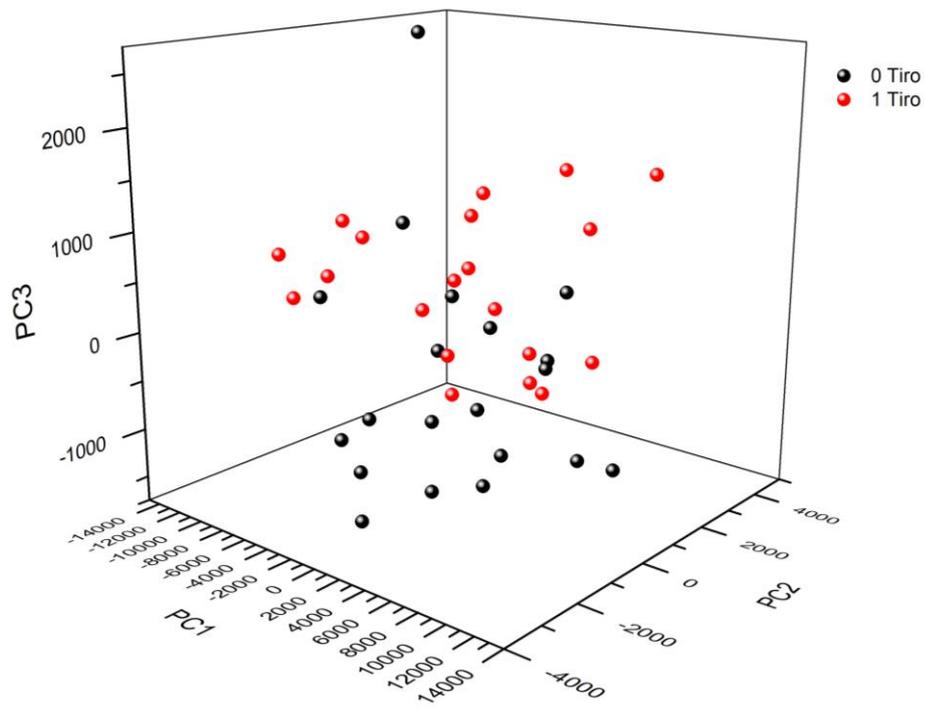


Figura 35: *Score plot* para o revólver. Identificação de clusterização para 2 classes: “0 tiro” e “1 tiro”.

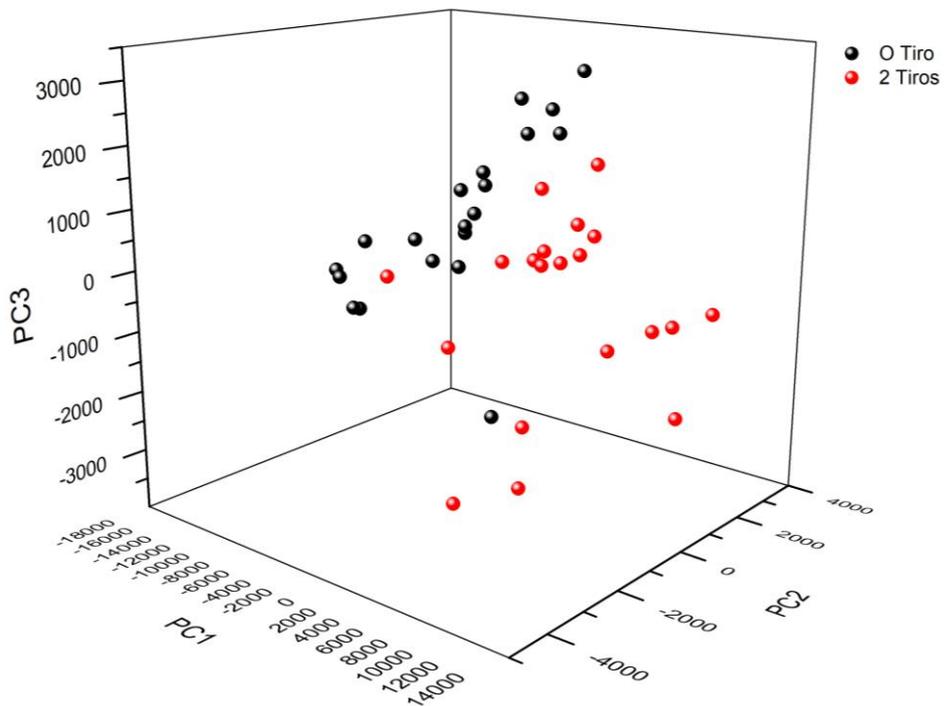


Figura 36: *Score plot* para o revólver. Identificação de clusterização para 2 classes: “0 tiro” e “2 tiros”.

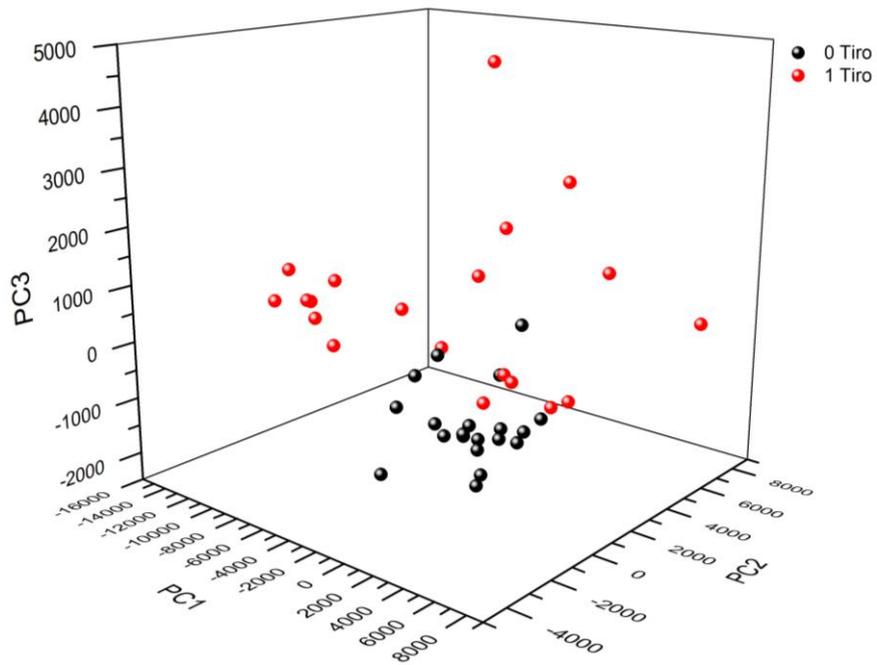


Figura 37: *Score plot* para a pistola. Identificação de clusterização para 2 classes: “0 tiro” e “1 tiro”.

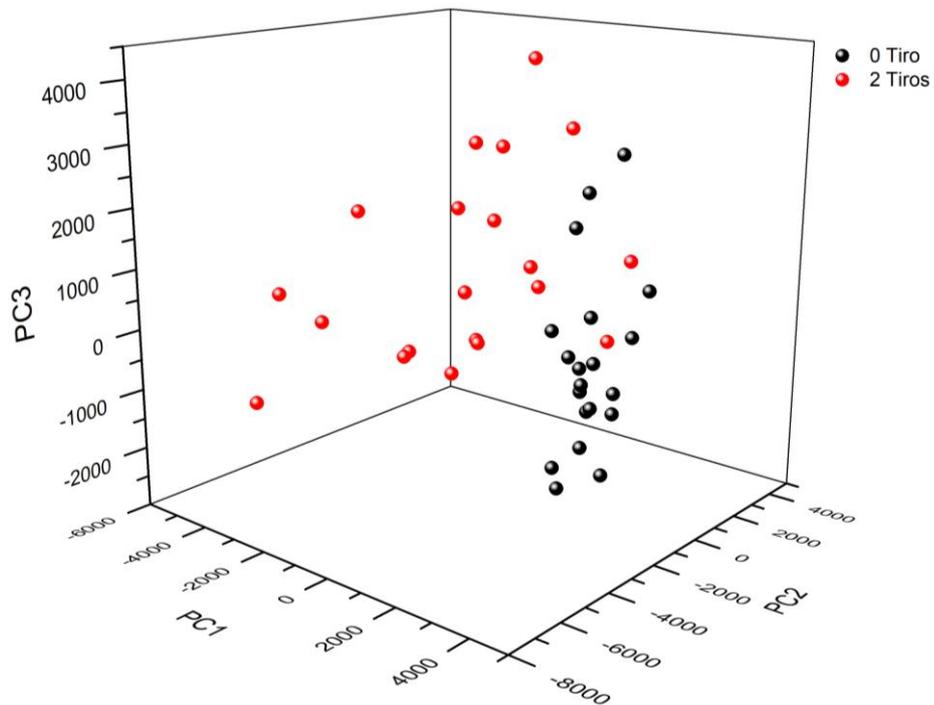


Figura 38: *Score plot* para a pistola. Identificação de clusterização para 2 classes: “0 tiro” e “2 tiros”.

Analisando os gráficos das Figura 35 até Figura 38, vemos uma tendência de clusterização entre as amostras de disparo para o revólver e para pistola para “0 tiro” e “1 tiro”, e mais evidenciado entre as amostras “0 tiro” e “2 tiros”, como esperado. As amostras apresentaram uma boa tendência de clusterização em todos os casos.

Passando os dados no modelo de treinamento e validação anteriormente utilizados, ou seja, 3 tipos de classificadores em configurações distintas, totalizando 18 modelos de classificação. Os acertos e erros foram registrados em uma matriz de confusão e uma acurácia global foi registrada. Variamos o número de PCs no modelo de 1 até 41 em intervalos de 2 a 2 para verificar o ponto mais otimizado.

#### **5.3.4.1. Acurácia Revólver**

O melhor resultado para o revólver, comparando-se “0 tiro” e “1 tiro” foi obtido com os classificadores “*Cubic K-NN*” e “*Weighted K-NN*” em 5 PC’s” e uma acurácia de 87.5% foi obtida. Quando treinamos os dados para “0 tiro” e “2 tiros” o resultado com o classificador “*Linear SVM*” com 37 PC’s alcançou uma acurácia de 95% (Anexo 2).

#### **5.3.4.2. Acurácia Pistola**

Quando treinamos os dados obtidos para os disparos realizados com a pistola, “0 tiro” e “1 tiro” e para “0 tiro” e “2 tiros” percebemos que, para ambos os casos, o melhor resultado foi adquirido com o classificador “*Quadratic SVM*” alcançando uma acurácia de 100%, no primeiro caso com 9 PC’s e no segundo com 5 PC’s (Anexo 2).

As tabelas em anexo (Anexo 01 e Anexo 2) mostram a relação entre os métodos de classificação e suas respectivas acurácias obtidas em função dos números de variáveis (PC) durante os levantamentos pré-estabelecidos

*Support Vector Machine (SVM)*, *k-nearest neighbor (k-NN)* e *Ensemble Classifiers (EC)*. Cada tabela levou cerca de 24 horas para ser gerada pelo algoritmo computacional.

Dessa maneira, podemos notar que a acurácia é aumentada para a comparação binária, permitindo uma identificação com acurácia em torno de 95%. O resultado é bastante relevante se comparado com a técnica mais utilizada pelas polícias brasileiras (Rodizionato de sódio). Que apesar de boa sensibilidade não configura prova irrefutável de disparo, visto não observar as contaminações ambiental e ocupacional, bem como não possuem sensibilidade adequada para a detecção de antimônio e bário de forma confiável. Isso se dá devido a pequena quantidade desses elementos nas mãos do atirador (mg) associada a diminuta dimensão do material particulado.

Ao passo que se compararmos o protocolo proposto neste trabalho com a técnica referência MEV/EDX podemos considerar que os resultados são bastante promissores e compatíveis com estudos já tratados pela literatura (Doña-Fernández et al., 2018)<sup>[9]</sup>. Salienta-se que o uso da Análise das Componentes Principais (PCA) e rotinas de aprendizado de máquina potencializaram a técnica LIBS.

Ademais, se comparada às demais técnicas, a técnica LIBS tem muitas vantagens. Pode-se realizar a análise direta no material sem qualquer preparo da amostra obtendo-se o resultado em tempo real. Em casos de equipamentos portáteis existe a possibilidade de se proceder a leitura dos vestígios ainda na cena do crime, mesmo em áreas de difícil acesso, evitando-se, assim, possíveis contaminações no processo de acondicionamento e transporte das amostras até o laboratório.

## **6. CONTINUIDADE DO TRABALHO**

Com o intuito de aprimorar os resultados desse trabalho e, por conseguinte, alcançar uma acurácia maior nos ensaios, as sugestões de

abordagem para a continuidade desse trabalho podem ser pautadas nos seguintes itens:

- Realizar mais medidas LIBS por amostra e trabalhar com a média dos espectros visando assim diminuir o erro associado a “1 tiro”;
- Realizar caracterizações com outro tipo de material de coleta. Neste trabalho os resultados foram utilizados apenas através da fita carbono;
- Excluir transições irrelevantes e que possam estar atrapalhando no processo de treinamento e separação dos classificadores (efetuar seleção de variáveis).

## 7. CONCLUSÃO

Considerando os resultados obtidos e as discussões realizadas, para diferenciar os disparos a técnica LIBS demonstrou-se bastante promissora. Com o uso da Análise das Componentes Principais (PCA) e rotinas de aprendizado de máquina, a técnica LIBS atingiu, para o revólver, uma acurácia de 87,5% de diferenciação entre “0 tiro” e “1 tiro” e uma acurácia de 95% para “0 tiro” e “2 tiros”. Para os disparos realizados com pistola obteve-se uma acurácia de 100% para ambos os ensaios “0 tiro e “1 tiro” e entre “0 tiro” e “2 tiros”.

Os gráficos dos *loadings* das componentes principais foram gerados, a fim de descobrir quais variáveis podem melhor influenciar na diferenciação entre as amostras. Para a técnica óptica LIBS, vários elementos foram identificados nas regiões indicadas, como Ferro (Fe), Cobre (Cu) e Chumbo (Pb), indicando que muitos elementos podem ser utilizados para separar. Dos elementos químicos mencionados, o Ferro ( $Fe_{II}$ ) foi o mais relevante para a separação das amostras. Uma explicação é um possível efeito de alteração da dinâmica de evolução do plasma devido a mudança na composição da fita, alterando temperatura e densidade de elétrons, podendo interferir indiretamente em outras linhas, como Fe e Cu. Isso justificaria a importância de

tais elementos nesse processo de diferenciação. Para comprovar isso, estudos mais detalhados devem ser feitos. Métodos Supervisionados de Reconhecimento de Padrões foram aplicados, juntamente com ferramentas de classificação SVM, k-NN e EC, tanto nas variáveis contidas em seu espectro óptico quanto nas obtidas via PCA. Os dados obtidos são melhores que os comumente alcançados e utilizados pelas polícias civis que empregam os ensaios colorimétricos a base de rodizonato de sódio. Esse protocolo pode ser adaptado para realização de medidas de triagem uma vez que nenhum tipo de preparo da amostra é requerido.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. IPEA e Fórum Brasileiro de Segurança Pública; Atlas da violência 2019. Disponível em: <<http://www.forumseguranca.org.br/publicacoes/atlas-da-violencia-2019>>. Acesso em: 23/10/2019.
- [2]. ENASP, Estratégia Nacional de Justiça e Segurança Pública; Meta 2: A impunidade como alvo. Diagnóstico da investigação de homicídios no Brasil. Conselho Nacional do Ministério Público - CNMP, Brasília, 2012.
- [3]. Garofano, L; Capra, M; Ferrari, F; Bizzaro, GP; Di Tullio, D; Dell'Olio, M; Ghit ti, A.; Gunshot residue: Further studies on particles of environmental and occupational origin. *Forensic Sci Intl* 103: 1-21. 1999
- [4]. Cardinetti, B.; Caimpini, C.; D'Onofrio, C.; Orlando, G.; Gravina, L.; Ferrari, F.; Di Tullio, D.; Torresi, T. X-ray mapping technique: a preliminar study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin. *Forensic Sci Intl* 143: 27-46. 2004.
- [5]. Reis, E. L. T.; Sarkis, J. E. S.; Rodrigues, C.; Identificação de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo por meio da Técnica de Espectrometria De Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo. *Quim. Nova*, Vol. 27, Nº. 3, 409-413, 2004.
- [6]. Costa, V. C.; Augusto, A.S.; Castro, J.P.; Machado, R.C.; Andrade, D.F.; Barbosa, D.V.; Sperança, M.A.; Gamela, R.R.; Filho, E.P.; Laser Induced-Breakdown Spectroscopy (Libs): Histórico, Fundamentos, Aplicações e Potencialidades. *Quim. Nova*, Vol. 42, Nº. 5, 527-545, 2019.
- [7]. Hark, R.; East, L.J.; Forensic applications of LIBS. *Springer Series in Optical Sciences*, 182. 377-420. 10.1007/978-3-642-45085-3-14; 2014.
- [8]. Silva, M.J.; Cortez, J.; Pasquini, C.; Honorato, R.S.; Paima, A.P.S; Pimentel, M.F.; Gunshot Residues: Screening Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 20, No. 10, 1887-1894, 2009.
- [9]. Doña-Fernández A, de Andres-Gimeno I, Santiago-Toribio P, Valtuille-Fernández E, Aller-Sanchez F, Heras-González A. Real-time detection of GSR particles from crime scene: A comparative study of SEM/EDX and

- portable LIBS system. *Forensic Sci Int.* 2018;292:167-175. doi:10.1016/j.forsciint.2018.09.021.
- [10]. Zarzuela, J. L; Aragão R. F; – Química Legal e Incêndios Ed. Sagra Luzzatto; 1ª Ed. 1999.
- [11]. Cortesi, ML; Vollano, L; Peruzzy, MF; Marrone, R; Mercogliano, R; Determination of nitrate and nitrite levels in infant foods marketed in Southern Italy; CYTA-JOURNAL OF FOOD; Volume: 13 Edição: 4; OCT 2 2015.
- [12]. Marangoni, B.S.; Silva, K.S.G.; Nicolodelli, G.; Senesi, G.S.; Cabral, J.S.; Villas-Boas, P.R.; Silva, C.S.; Teixeira, P.C.; Nogueira, A.R.A.; Benites, V.M.; Milori, D.M.B.P. *Phosphorus quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a methodology of analysis to correct physical matrix effects.* Royal Society of Chemistry. *Anal. Methods*, v.8, p.78-82, 2016. DOI: 10.1039/c5ay01615k.
- [13]. Silva, Renato Rodrigues da; Desenvolvimento de toolbox de análise multivariada para o Matlab. 2015. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Sistemas de Informação) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [14]. Allegretta, I.; Marangoni, B.; Manzari, P.; Porfido, C.; Terzano, R.; Pascale, O.; Senesi, G. S.; Macro-classification of meteorites by portable energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (pED-XRF), principal component analysis (PCA) and machine learning algorithms. *Talan*, Vol 12, maio de 2020.
- [15]. Ferrarini, Hair; Determinação de teores nutricionais do milho por espectroscopia no infravermelho e calibração multivariada. 2004. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [16]. Ribeiro, M. C. S.; Diferenciação entre grãos de milho transgênicos e convencionais utilizando espectroscopia óptica; dissertação de mestrado, UFMS, 2019.
- [17]. Bezerra, Miguel Eugênio Ramalho; Métodos baseados na regra do vizinho mais próximo para reconhecimento de imagens. 2006. 90 f.

- Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia da Computação) – Escola Politécnica de Pernambuco – Universidade de Pernambuco, Recife.
- [18]. Gaudiuso, R.; Ewusi-Annan, E.; Melikechi, N.; Sun, X.; Liu, B.; Campesato, L. F.; Merghoub, T.; Using LIBS to diagnose melanoma in biomedical fluids deposited on solid substrates: Limits of direct spectral analysis and capability of machine learning. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. Vol. 146. Pag 106 – 114. Agosto 2018.
- [19]. Blanc, J.; Populaire, S.; Perring, L.; Rapid identification of inorganic salts using energy dispersive X-ray fluorescence. *Analytical Sciences*. Vol 21. Julho 2005.
- [20]. Smola, A. J.; Barlett, P.; Scholkopf, B. and Schuurmans, D.; (1999b). Introduction to Large Margin Classifiers, chapter 1, pages 1–28. In Smola et al. (1999a).
- [21]. Cristoforetti, G.; Giacomo, A. De.; Dell'Aglio. M.; Legnaioli, S.; Tognoni, E.; Palleschi, V.; Omenetto, N. Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*; Volume 65, Issue 1, Jan 2010, Páginas 86-95.
- [22]. NIST - National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <[https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)> .Acesso em 23/10/2019.
- [23]. Revista Perícia Federal. Ano XI. Número 27. Abril/2008 a julho/2010;
- [24]. Lenharo, S.; Sato, Eduardo.; Santos, L. S.; Microscopia Eletrônica de Varredura em prol da justiça. *Revista Perícia Federal*, Ano XI – Número 27 – abril/2008 a julho/2010.
- [25]. Driggers, R.; *Journal Applied Optics*. Vol 59. Edição 18. Junho 2020.
- [26]. Bell's; *Forensic Chemistry: Pearson New International Edition: New Jersey*, 2012.
- [27]. Romolo, F.S; Margot, P.; Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Science International*. 2001, 119, 195.

- [28]. Cremers, D.A.; Multari, R.A.; Knight, A.K.; Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation. 2016.
- [29]. Martiny, A.; Pinto, A. L.; Aplicação da Microscopia Eletrônica de Varredura à Análise de Resíduos de Tiro. FAPERJ, 2008.
- [30]. Beebe, K. R.; Pell, R. J.; Seasholtz, M. B.; Chemometrics: a practical guide, Wiley: Weinheim, 1998.
- [31]. Dedavid, B.A.; Gomes, C.I.; Machado, G.; Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparação de Amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS, 2007.
- [32]. Vasconcelos, Simone; Análise de Componentes Principais (PCA). Disponível em: <<http://www.ic.uff.br/~aconci/PCA-ACP.pdf>>. Acesso em: 24/10/2019.
- [33]. Lorena, A.C.; De Carvalho, A.C.P.L.F.; Introdução às Máquinas de Vetores Suporte (*Support Vector Machines*); Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação; São Carlos; Abril/2003.

**PISTOLA**

**9. Anexos - Relação Acurácia x PC's**

Main_Range	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Classifier	Discriminant Analysis		Decision Tree			Support Vector Machine						Kernel Nearest Neighbor					Ensemble Classifiers					
Pcs	Linear Discriminant	Quadratic Discriminant	Complex Tree	Medium Tree	Simple Tree	Linear SVM	Quadratic SVM	Cubic SVM	Fine Gaussian SVM	Medium Gaussian SVM	Coarse Gaussian SVM	Fine	Medium	Coarse	Cosine	Cubic	Weighted	Boosted Tree	Bagged Tree	Subspace Discriminant	Subspace KNN	RUSBoost
1	51,67	55,00	45,00	40,00	50,00	58,33	51,67	48,33	45,00	51,67	43,33	31,67	48,33	30,00	46,67	50,00	36,67	31,67	36,67	50,00	35,00	43,33
3	56,67	48,33	50,00	51,67	36,67	55,00	50,00	43,33	50,00	55,00	50,00	43,33	48,33	30,00	56,67	51,67	51,67	40,00	53,33	60,00	53,33	51,67
5	78,33	75,00	60,00	58,33	41,67	76,67	73,33	66,67	71,67	63,33	63,33	63,33	75,00	30,00	73,33	78,33	71,67	30,00	71,67	78,33	55,00	43,33
7	75,00	70,00	56,67	55,00	50,00	75,00	75,00	75,00	65,00	60,00	60,00	65,00	65,00	30,00	73,33	60,00	68,33	30,00	73,33	75,00	58,33	36,67
9	73,33	71,67	56,67	66,67	48,33	80,00	66,67	70,00	66,67	53,33	60,00	73,33	60,00	30,00	71,67	61,67	61,67	30,00	68,33	73,33	61,67	46,67
11	73,33	71,67	51,67	51,67	53,33	83,33	73,33	78,33	65,00	58,33	65,00	70,00	58,33	30,00	78,33	66,67	63,33	30,00	71,67	76,67	65,00	40,00
13	75,00	70,00	50,00	48,33	53,33	76,67	76,67	76,67	70,00	61,67	61,67	63,33	65,00	30,00	71,67	65,00	65,00	30,00	65,00	75,00	60,00	35,00
15	80,00	73,33	50,00	48,33	56,67	83,33	78,33	78,33	73,33	73,33	73,33	71,67	68,33	30,00	71,67	55,00	60,00	30,00	68,33	76,67	63,33	40,00
17	76,67	66,67	43,33	63,33	56,67	81,67	80,00	78,33	68,33	66,67	63,33	55,00	55,00	30,00	65,00	53,33	61,67	30,00	60,00	76,67	60,00	50,00
19	81,67	66,67	48,33	55,00	50,00	81,67	76,67	81,67	70,00	66,67	65,00	55,00	51,67	30,00	70,00	48,33	50,00	30,00	65,00	78,33	65,00	36,67
21	78,33	63,33	60,00	61,67	55,00	83,33	81,67	80,00	66,67	70,00	65,00	48,33	46,67	30,00	70,00	53,33	53,33	30,00	63,33	80,00	65,00	43,33
23	80,00	61,67	53,33	46,67	43,33	80,00	80,00	78,33	68,33	71,67	66,67	50,00	50,00	30,00	81,67	48,33	51,67	30,00	71,67	85,00	61,67	38,33
25	78,33	63,33	43,33	53,33	48,33	81,67	83,33	80,00	61,67	65,00	68,33	50,00	45,00	30,00	71,67	51,67	50,00	30,00	60,00	80,00	60,00	31,67
27	80,00	60,00	50,00	48,33	43,33	80,00	83,33	83,33	66,67	63,33	63,33	43,33	51,67	30,00	70,00	53,33	50,00	30,00	58,33	73,33	61,67	36,67
29	76,67	58,33	58,33	40,00	41,67	80,00	83,33	70,00	66,67	66,67	70,00	53,33	48,33	30,00	68,33	48,33	50,00	30,00	76,67	73,33	63,33	40,00
31	78,33	61,67	53,33	55,00	50,00	75,00	76,67	73,33	61,67	65,00	65,00	50,00	45,00	30,00	68,33	48,33	43,33	30,00	68,33	76,67	61,67	36,67
33	78,33	61,67	56,67	55,00	43,33	76,67	81,67	80,00	68,33	61,67	60,00	48,33	46,67	30,00	68,33	48,33	41,67	30,00	68,33	75,00	60,00	38,33
35	73,33	60,00	55,00	60,00	45,00	78,33	83,33	78,33	60,00	61,67	61,67	53,33	40,00	30,00	63,33	46,67	43,33	30,00	65,00	78,33	60,00	40,00
37	76,67	68,33	53,33	50,00	51,67	76,67	78,33	73,33	68,33	58,33	61,67	41,67	46,67	30,00	61,67	48,33	45,00	30,00	60,00	80,00	60,00	35,00
39	76,67	63,33	45,00	53,33	50,00	75,00	76,67	78,33	68,33	61,67	63,33	43,33	50,00	30,00	65,00	46,67	45,00	30,00	68,33	68,33	58,33	35,00
41	80,00	65,00	48,33	51,67	45,00	76,67	83,33	75,00	63,33	61,67	66,67	46,67	43,33	30,00	66,67	48,33	46,67	30,00	70,00	76,67	56,67	33,33

Figura 39: Ilustra relação da acurácia X PC's para pistola com munição encamisada com acurácia de 85% e 23 Pc's.

**REVÓLVER**

Main_Range	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Classifier	Discriminant Analysis		Decision Tree			Support Vector Machine						Kernel Nearest Neighbor					Ensemble Classifiers					
Pcs	Linear Discriminant	Quadratic Discriminant	Complex Tree	Medium Tree	Simple Tree	Linear SVM	Quadratic SVM	Cubic SVM	Fine Gaussian SVM	Medium Gaussian SVM	Coarse Gaussian SVM	Fine	Medium	Coarse	Cosine	Cubic	Weighted	Boosted Tree	Bagged Tree	Subspace Discriminant	Subspace KNN	RUSBoost
1	30,00	50,00	56,67	53,33	56,67	43,33	61,67	53,33	40,00	35,00	38,33	60,00	60,00	30,00	30,00	63,33	56,67	56,67	55,00	36,67	58,33	56,67
3	73,33	75,00	73,33	70,00	65,00	71,67	63,33	78,33	65,00	61,67	55,00	71,67	76,67	30,00	75,00	78,33	75,00	30,00	76,67	75,00	70,00	38,33
5	80,00	81,67	80,00	75,00	75,00	85,00	80,00	81,67	70,00	63,33	58,33	81,67	76,67	30,00	80,00	78,33	81,67	30,00	78,33	81,67	78,33	43,33
7	80,00	76,67	78,33	70,00	70,00	85,00	85,00	81,67	75,00	68,33	68,33	88,33	80,00	30,00	78,33	76,67	83,33	30,00	78,33	80,00	73,33	36,67
9	80,00	78,33	76,67	80,00	70,00	83,33	78,33	81,67	75,00	63,33	63,33	85,00	75,00	30,00	81,67	75,00	80,00	30,00	78,33	83,33	75,00	38,33
11	78,33	80,00	73,33	75,00	75,00	85,00	86,67	83,33	80,00	65,00	65,00	80,00	76,67	30,00	76,67	76,67	76,67	30,00	71,67	85,00	73,33	38,33
13	78,33	80,00	68,33	75,00	75,00	83,33	81,67	83,33	75,00	71,67	66,67	80,00	78,33	30,00	83,33	75,00	76,67	30,00	76,67	83,33	75,00	41,67
15	81,67	80,00	78,33	80,00	63,33	85,00	85,00	81,67	75,00	68,33	66,67	83,33	76,67	30,00	80,00	73,33	83,33	30,00	81,67	80,00	75,00	38,33
17	80,00	80,00	75,00	71,67	66,67	83,33	81,67	85,00	78,33	66,67	65,00	73,33	65,00	30,00	80,00	80,00	75,00	30,00	78,33	85,00	76,67	35,00
19	81,67	78,33	75,00	81,67	75,00	83,33	83,33	80,00	78,33	68,33	65,00	75,00	66,67	30,00	78,33	71,67	68,33	30,00	76,67	81,67	83,33	40,00
21	81,67	80,00	71,67	80,00	75,00	80,00	85,00	86,67	80,00	70,00	71,67	66,67	58,33	30,00	80,00	61,67	65,00	30,00	76,67	81,67	76,67	41,67
23	80,00	81,67	73,33	80,00	73,33	80,00	80,00	81,67	80,00	66,67	63,33	61,67	50,00	30,00	80,00	55,00	53,33	30,00	76,67	80,00	76,67	40,00
25	76,67	78,33	73,33	75,00	73,33	78,33	81,67	83,33	76,67	65,00	71,67	53,33	43,33	30,00	83,33	55,00	45,00	30,00	83,33	80,00	80,00	43,33
27	76,67	75,00	75,00	75,00	66,67	83,33	85,00	83,33	75,00	66,67	66,67	55,00	38,33	30,00	80,00	50,00	40,00	30,00	71,67	80,00	75,00	36,67
29	81,67	73,33	68,33	80,00	78,33	83,33	80,00	85,00	71,67	71,67	63,33	46,67	35,00	30,00	83,33	43,33	35,00	30,00	78,33	80,00	73,33	41,67
31	73,33	73,33	73,33	76,67	66,67	60,00	83,33	83,33	71,67	66,67	65,00	43,33	35,00	30,00	85,00	43,33	38,33	30,00	73,33	78,33	73,33	38,33
33	78,33	63,33	76,67	71,67	76,67	78,33	85,00	83,33	66,67	66,67	70,00	46,67	33,33	30,00	85,00	38,33	35,00	30,00	76,67	75,00	70,00	43,33
35	78,33	66,67	78,33	73,33	63,33	78,33	83,33	83,33	75,00	63,33	63,33	43,33	33,33	30,00	76,67	35,00	33,33	30,00	73,33	75,00	71,67	36,67
37	78,33	60,00	66,67	73,33	66,67	81,67	85,00	85,00	75,00	65,00	65,00	41,67	33,33	30,00	81,67	36,67	33,33	30,00	75,00	76,67	55,00	41,67
39	78,33	58,33	71,67	73,33	71,67	78,33	83,33	83,33	75,00	66,67	70,00	41,67	33,33	30,00	76,67	33,33	33,33	30,00	80,00	76,67	66,67	43,33
41	75,00	56,67	75,00	76,67	71,67	81,67	83,33	85,00	71,67	68,33	65,00	40,00	33,33	30,00	81,67	33,33	33,33	30,00	75,00	76,67	56,67	43,33

Figura 40: Ilustra relação da acurácia X PC's para revólver com munição de chumbo nu com acurácia de 88,3% e 7 PC's.

### 10. Anexo 2 - Relação Acurácia Binária x PC's

#### REVÓLVER "0 Tiro" x "1 Tiro"

Main Range	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Classifier	Discriminant Analysis			Decision Tree			Support Vector Machine					Kernel Nearest Neighbor					Ensemble Classifiers					
Pcs	Linear Discriminant	Quadratic Discriminant	Complex Tree	Medium Tree	Simple Tree	Linear SVM	Quadratic SVM	Cubic SVM	Fine Gaussian SVM	Medium Gaussian SVM	Coarse Gaussian SVM	Fine	Medium	Coarse	Cosine	Cubic	Weighted	Boosted Tree	Bagged Tree	Subspace Discriminant	Subspace KNN	RUSBoost
1	60	60	50	50	52,5	62,5	62,5	65	0	0	0	52,5	62,5	0	75	62,5	52,5	0	50	60	52,5	22,5
3	67,5	70	65	65	62,5	72,5	67,5	80	5	0	0	77,5	77,5	0	75	75	82,5	0	77,5	67,5	77,5	25
5	80	80	77,5	77,5	77,5	85	82,5	85	30	0	0	82,5	87,5	0	85	87,5	87,5	0	82,5	80	82,5	22,5
7	80	80	77,5	77,5	77,5	85	75	82,5	27,5	0	0	75	80	0	77,5	77,5	72,5	0	85	80	85	25
9	77,5	72,5	77,5	77,5	77,5	80	80	75	27,5	0	0	72,5	72,5	0	80	72,5	75	0	85	80	85	25
11	77,5	75	77,5	77,5	77,5	82,5	82,5	80	20	0	0	75	70	0	80	70	75	0	80	77,5	82,5	15
13	77,5	75	77,5	77,5	77,5	72,5	85	85	12,5	0	0	72,5	72,5	0	82,5	72,5	72,5	0	75	80	82,5	25
15	77,5	70	77,5	77,5	77,5	75	82,5	85	10	0	0	65	70	0	75	60	70	0	82,5	80	82,5	20
17	77,5	67,5	77,5	77,5	77,5	72,5	80	80	10	0	0	60	65	0	77,5	62,5	70	0	77,5	77,5	80	10
19	75	67,5	77,5	77,5	77,5	77,5	80	82,5	10	0	0	62,5	57,5	0	72,5	57,5	60	0	80	75	80	25
21	77,5	70	77,5	77,5	77,5	75	77,5	80	10	0	0	60	57,5	0	72,5	60	60	0	77,5	75	80	12,5
23	75	72,5	77,5	77,5	77,5	72,5	75	77,5	7,5	0	0	60	55	0	75	57,5	60	0	82,5	75	80	20
25	72,5	72,5	77,5	77,5	77,5	77,5	75	70	7,5	0	0	60	52,5	0	72,5	65	62,5	0	75	72,5	82,5	30
27	75	72,5	77,5	77,5	77,5	72,5	70	75	7,5	0	0	60	57,5	0	75	67,5	70	0	80	75	77,5	37,5
29	77,5	70	77,5	77,5	77,5	72,5	75	75	5	0	0	57,5	52,5	0	70	62,5	52,5	0	75	77,5	72,5	12,5
31	77,5	70	77,5	77,5	77,5	67,5	72,5	75	5	0	0	55	60	0	75	62,5	57,5	0	77,5	75	67,5	27,5
33	77,5	72,5	77,5	77,5	77,5	62,5	77,5	77,5	5	0	0	55	57,5	0	70	60	60	0	75	75	80	20
35	75	67,5	77,5	77,5	77,5	40	77,5	77,5	5	0	0	60	67,5	0	70	70	62,5	0	77,5	75	70	27,5
37	75	70	77,5	77,5	77,5	30	75	75	5	0	0	62,5	67,5	0	70	67,5	75	0	67,5	75	75	32,5
39	77,5	75	77,5	77,5	77,5	15	75	75	5	0	0	67,5	70	0	70	67,5	82,5	0	72,5	77,5	77,5	20
41	77,5	75	77,5	77,5	77,5	15	75	75	5	0	0	67,5	70	0	70	67,5	82,5	0	75	75	77,5	25

Figura 41: Ilustra relação da acurácia X PC's para revólver com munição em chumbo nu "0 tiro" x "1 Tiro" com acurácia de 87,5% e 5 Pc's.

#### REVÓLVER "0 Tiro" x "2 Tiros"

Main Range	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
Classifier	Discriminant Analysis			Decision Tree			Support Vector Machine					Kernel Nearest Neighbor					Ensemble Classifiers						
Pcs	Linear Discriminant	Quadratic Discriminant	Complex Tree	Medium Tree	Simple Tree	Linear SVM	Quadratic SVM	Cubic SVM	Fine Gaussian SVM	Medium Gaussian SVM	Coarse Gaussian SVM	Fine	Medium	Coarse	Cosine	Cubic	Weighted	Boosted Tree	Bagged Tree	Subspace Discriminant	Subspace KNN	RUSBoost	
1	85	77,5	77,5	77,5	85	80	80	15	0	0	0	77,5	80	0	87,5	80	82,5	0	80	85	77,5	12,5	22,5
3	85	72,5	72,5	72,5	92,5	85	90	32,5	0	0	0	82,5	85	0	90	85	85	0	82,5	92,5	75	32,5	25
5	87,5	80	80	80	92,5	85	87,5	57,5	0	0	0	85	87,5	0	87,5	90	87,5	0	85	92,5	87,5	15	22,5
7	82,5	80	80	80	92,5	87,5	87,5	52,5	0	0	0	85	87,5	0	87,5	85	87,5	0	87,5	92,5	87,5	15	25
9	85	80	80	80	92,5	87,5	87,5	45	0	0	0	87,5	82,5	0	87,5	80	87,5	0	87,5	92,5	87,5	15	25
11	85	77,5	77,5	77,5	92,5	87,5	90	45	0	0	0	85	77,5	0	85	72,5	87,5	0	85	92,5	87,5	20	15
13	85	80	80	80	92,5	90	87,5	35	0	0	0	85	72,5	0	87,5	67,5	87,5	0	85	92,5	87,5	30	25
15	87,5	77,5	77,5	77,5	92,5	90	90	20	0	0	0	82,5	70	0	85	65	80	0	82,5	92,5	87,5	20	20
17	85	77,5	77,5	77,5	92,5	90	90	10	0	0	0	72,5	55	0	90	60	62,5	0	87,5	92,5	87,5	35	10
19	82,5	77,5	77,5	77,5	92,5	90	90	7,5	0	0	0	70	55	0	92,5	60	62,5	0	85	92,5	82,5	22,5	25
21	77,5	77,5	77,5	77,5	92,5	92,5	90	5	0	0	0	62,5	55	0	92,5	55	60	0	85	92,5	85	22,5	12,5
23	77,5	77,5	77,5	77,5	92,5	92,5	90	2,5	0	0	0	60	52,5	0	95	52,5	55	0	82,5	92,5	85	25	20
25	77,5	77,5	77,5	77,5	92,5	92,5	90	2,5	0	0	0	62,5	52,5	0	87,5	57,5	57,5	0	82,5	92,5	85	35	30
27	77,5	77,5	77,5	77,5	92,5	92,5	90	2,5	0	0	0	57,5	52,5	0	87,5	57,5	55	0	85	92,5	80	35	37,5
29	77,5	77,5	77,5	77,5	92,5	92,5	90	2,5	0	0	0	60	55	0	82,5	57,5	60	0	85	92,5	82,5	17,5	12,5
31	85	77,5	77,5	77,5	92,5	92,5	92,5	2,5	0	0	0	62,5	57,5	0	82,5	67,5	60	0	90	92,5	82,5	25	27,5
33	85	77,5	77,5	77,5	90	92,5	92,5	2,5	0	0	0	65	62,5	0	82,5	65	65	0	85	92,5	87,5	15	20
35	85	77,5	77,5	77,5	70	92,5	92,5	2,5	0	0	0	72,5	62,5	0	80	72,5	65	0	80	92,5	82,5	17,5	27,5
37	82,5	77,5	77,5	77,5	47,5	95	92,5	2,5	0	0	0	80	77,5	0	82,5	80	82,5	0	80	92,5	82,5	17,5	32,5
39	85	77,5	77,5	77,5	25	95	92,5	2,5	0	0	0	82,5	80	0	80	80	82,5	0	90	95	77,5	25	20
41	85	77,5	77,5	77,5	25	95	92,5	2,5	0	0	0	82,5	80	0	80	80	82,5	0	85	92,5	75	15	25

Figura 42: Ilustra relação da acurácia X PC's para revólver com munição em chumbo nu "0 tiro" x "2 Tiros" com acurácia de 95% e 23 Pc's.

**PISTOLA "0 Tiro" x "1 Tiro"**

Main_Range	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Classifier	Discriminant Analysis		Decision Tree			Support Vector Machine						Kernel Nearest Neighbor					Ensemble Classifiers					
Pcs	Linear Discriminant	Quadratic Discriminant	Complex Tree	Medium Tree	Simple Tree	Linear SVM	Quadratic SVM	Cubic SVM	Fine Gaussian SVM	Medium Gaussian SVM	Coarse Gaussian SVM	Fine	Medium	Coarse	Cosine	Cubic	Weighted	Boosted Tree	Bagged Tree	Subspace Discriminant	Subspace KNN	RUSBoost
1	62,5	77,5	82,5	82,5	82,5	70	80	67,5	0	0	0	77,5	87,5	0	70	87,5	80	0	77,5	62,5	77,5	20
3	82,5	82,5	85	85	85	82,5	82,5	77,5	25	0	0	87,5	77,5	0	80	75	87,5	0	80	82,5	82,5	12,5
5	90	82,5	82,5	82,5	82,5	92,5	95	95	47,5	0	0	95	80	0	85	80	90	0	90	92,5	92,5	20
7	87,5	90	82,5	82,5	82,5	82,5	90	95	47,5	0	0	95	77,5	0	80	80	85	0	85	92,5	92,5	7,5
9	90	90	82,5	82,5	82,5	95	100	95	40	0	0	92,5	72,5	0	77,5	75	80	0	80	92,5	87,5	22,5
11	92,5	87,5	82,5	82,5	82,5	92,5	97,5	97,5	40	0	0	87,5	77,5	0	82,5	67,5	87,5	0	82,5	92,5	90	12,5
13	92,5	90	82,5	82,5	82,5	92,5	95	92,5	40	0	0	87,5	80	0	87,5	80	87,5	0	92,5	92,5	95	15
15	92,5	90	80	80	80	92,5	95	95	30	0	0	87,5	87,5	0	87,5	77,5	87,5	0	90	92,5	92,5	20
17	90	90	77,5	77,5	77,5	92,5	92,5	90	30	0	0	72,5	75	0	82,5	72,5	75	0	87,5	90	95	32,5
19	92,5	82,5	77,5	77,5	77,5	92,5	92,5	92,5	22,5	0	0	67,5	65	0	85	75	55	0	90	92,5	95	25
21	92,5	82,5	77,5	77,5	77,5	92,5	92,5	92,5	15	0	0	62,5	52,5	0	90	62,5	50	0	82,5	92,5	95	20
23	92,5	75	77,5	77,5	77,5	92,5	90	90	7,5	0	0	52,5	55	0	82,5	52,5	50	0	85	90	90	20
25	92,5	62,5	75	75	75	92,5	92,5	90	7,5	0	0	50	50	0	82,5	50	50	0	80	92,5	90	17,5
27	92,5	62,5	75	75	75	92,5	92,5	90	7,5	0	0	47,5	52,5	0	80	50	50	0	85	92,5	87,5	15
29	92,5	52,5	75	75	75	85	90	90	7,5	0	0	50	50	0	87,5	50	50	0	82,5	92,5	85	20
31	92,5	55	75	75	75	75	90	92,5	7,5	0	0	50	50	0	85	50	50	0	77,5	92,5	77,5	12,5
33	92,5	52,5	75	75	75	45	90	92,5	7,5	0	0	50	50	0	82,5	50	50	0	85	92,5	67,5	12,5
35	92,5	65	75	75	75	25	90	90	7,5	0	0	50	65	0	85	70	50	0	85	92,5	82,5	7,5
37	92,5	67,5	75	75	75	25	90	90	7,5	0	0	80	77,5	0	82,5	67,5	72,5	0	82,5	87,5	77,5	2,5
39	92,5	72,5	75	75	75	22,5	90	90	2,5	0	0	87,5	80	0	80	65	82,5	0	82,5	92,5	80	17,5
41	92,5	72,5	75	75	75	22,5	90	90	2,5	0	0	87,5	80	0	80	65	82,5	0	72,5	87,5	77,5	30

Figura 43: Ilustra relação da acurácia X PC's para pistola com munição encamisada "0 tiro" x "1 Tiro" com acurácia de 100% e 9 Pc's.

**PISTOLA "0 Tiro" x "2 Tiros"**

Main_Range	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Classifier	Discriminant Analysis		Decision Tree			Support Vector Machine						Kernel Nearest Neighbor					Ensemble Classifiers					
Pcs	Linear Discriminant	Quadratic Discriminant	Complex Tree	Medium Tree	Simple Tree	Linear SVM	Support Vector Machine SVM	Cubic SVM	Fine Gaussian SVM	Medium Gaussian SVM	Coarse Gaussian SVM	Fine	Medium	Coarse	Cosine	Cubic	Weighted	Boosted Tree	Bagged Tree	Subspace Discriminant	Subspace KNN	RUSBoost
1	90	97,5	95	95	95	90	90	92,5	62,5	0	0	92,5	90	0	90	90	95	0	92,5	90	92,5	10
3	90	95	95	95	95	92,5	95	92,5	65	0	0	87,5	92,5	0	95	95	87,5	0	92,5	92,5	80	5
5	90	100	95	95	95	95	100	100	65	0	0	97,5	95	0	97,5	92,5	97,5	0	95	97,5	90	2,5
7	90	100	95	95	95	97,5	97,5	95	57,5	0	0	95	92,5	0	92,5	90	95	0	95	97,5	90	5
9	90	100	95	95	95	97,5	95	95	47,5	0	0	90	92,5	0	92,5	90	95	0	92,5	97,5	90	5
11	90	100	95	95	95	97,5	100	95	42,5	0	0	95	80	0	90	80	92,5	0	95	97,5	90	2,5
13	90	100	95	95	95	97,5	95	95	37,5	0	0	90	87,5	0	92,5	82,5	95	0	95	97,5	92,5	2,5
15	90	100	95	95	95	97,5	95	95	22,5	0	0	82,5	95	0	87,5	95	100	0	95	97,5	92,5	5
17	90	97,5	95	95	95	95	97,5	97,5	10	0	0	82,5	87,5	0	90	92,5	90	0	95	97,5	87,5	2,5
19	92,5	97,5	95	95	95	95	97,5	92,5	10	0	0	82,5	92,5	0	92,5	92,5	95	0	92,5	97,5	90	5
21	92,5	92,5	95	95	95	95	97,5	95	7,5	0	0	80	92,5	0	92,5	92,5	87,5	0	95	95	97,5	7,5
23	92,5	87,5	95	95	95	95	97,5	97,5	5	0	0	90	82,5	0	87,5	85	82,5	0	90	95	97,5	12,5
25	92,5	87,5	95	95	95	95	97,5	97,5	5	0	0	82,5	82,5	0	87,5	80	77,5	0	95	97,5	95	5
27	92,5	87,5	95	95	95	95	97,5	97,5	2,5	0	0	85	75	0	90	77,5	70	0	95	95	92,5	10
29	92,5	90	95	95	95	95	97,5	97,5	2,5	0	0	67,5	75	0	92,5	72,5	67,5	0	90	95	90	2,5
31	92,5	92,5	95	95	95	90	97,5	97,5	2,5	0	0	62,5	75	0	95	85	60	0	92,5	95	90	7,5
33	92,5	95	95	95	95	82,5	97,5	97,5	2,5	0	0	72,5	85	0	97,5	87,5	82,5	0	95	97,5	90	5
35	92,5	95	95	95	95	72,5	97,5	97,5	2,5	0	0	82,5	85	0	90	87,5	80	0	95	95	85	7,5
37	92,5	100	95	95	95	50	97,5	97,5	0	0	0	95	92,5	0	95	95	95	0	92,5	95	80	12,5
39	92,5	100	95	95	95	27,5	97,5	97,5	0	0	0	100	90	0	90	90	92,5	0	90	95	92,5	7,5
41	92,5	100	95	95	95	27,5	97,5	97,5	0	0	0	100	90	0	90	90	92,5	0	90	97,5	87,5	2,5

Figura 44: Ilustra relação da acurácia X PC's para pistola com munição encamisada "0 tiro" x "2 Tiros" com acurácia de 100% em várias Pc's